ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

12

ДЕКАБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1957

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Подписано к печати 21/XII 1957 г. Т-10600 Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 3¹/₂
Печ. л. 9,59 Уч.-изд. л. 12,6 Тираж 3700 экз. Заказ 2187

2-я типография Издательства Академии наук СССР Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 12

И. В. ТАНАНАЕВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ХИМИИ НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Доклад на сессии Отделения химических наук Академии наук СССР 31 октября 1957 г.

В последние годы изучению редких и рассеянных элементов и их соединений уделяется повышенное внимание, что объясняется сильно возросшим значением их в технике. Это привело к резкому усилению исследовательских работ, посвященных изучению свойств редких элементов и получению новых их соединений. Поэтому понятен интерес к имеющимся отдельным результатам работ в области химии редких элементов и стремление к обобщениям, которые здесь возможны в настоящее время. Ниже сообщаются относящиеся к химии редких элементов некоторые новые данные, которые представляют известное теоретическое значение и могут быть использованы на практике при разработке новых приемов извлечения редких элементов из природного сырья и получения их в чистом состоянии, методов их аналитического определения и т. д. Существенно отметить, что эти данные получены, как правило, при широком использовании методики физико-химического анализа, однако в форме и применительно к процессам, которые не являются традиционными, в связи с чем требовалось разрабатывать саму методику работы. Это касается, в частности, методов растворимости и спектрофотометрии. Применительно к изучению гетерогенных систем был предложен новый метод — измерение кажущегося объема осадков.

Одно из требований, которое предъявлялось к изучению систем, это параллельное их изучение различными методами. Таким образом, где это оказалось возможным, системы изучались методами: растворимости, электропроводности, спектрофотометрии, измерения электродвижущих сил и измерения объема осадков. Такой «комплексный» подход к исследованию систем позволял получать наиболее обстоятельную характеристику отдельных процессов, индивидуальных соединений и т. д., в связи с чем полученные данные приобретали наибольшую достоверность. Описанный подход к изучению химических реакций разрабатывался в течение ряда лет в лаборатории химии и анализа редких элементов Института общей и неорганической химии АН СССР и являлся принятым в этой лаборатории.

Одним из актуальных вопросов является разработка новых реакций открытия, определения и разделения редких щелочных металлов — лития, рубидия и цезия.

Как показал многолетний опыт изучения состава и свойств ферроцианидов различных металлов, почти все они образуют практически нерастворимые смешанные ферроцианиды с щелочными металлами. В табл. 1 приведен состав смешанных ферроцианидов «тяжелых» (Э) и щелочных металлов и одновалентного талия (М). В таблице приведены только те данные, которые получены при физико-химическом анализе систем, в которых образуются перечисленные в ней смешанные ферроцианиды; данные, полученные другими исследователями препаративным путем, не приводятся, как менее достоверные. Как видно, класс нерастворимых смешанных ферроцианидов очень обширен при большом разнообразии

Таблица 1

Типы смешанных ферроцианидов

М и Э — щелочной и «тяжелый» металлы; $R = [Fe(CN)_6]$

Э	Смешанный ферроцианид	М	Э	Смешанный ферроцианид	М
Li	$M_3ЭR$	Cs	Cu	$M_2Э_3R_2$	K
Ag	$MЭ_3R$	K, Rb, Cs, Tl		$M_4Э_4R_3$	Rb
	$M_2Э_2R$	Rb, Cs, Tl		$M_2ЭR$	Cs
	$M_3ЭR$	Cs, Tl	Mn	$M_2ЭR$	Na, K
Mg	$M_4Э_4R_3$	Cs	Zn	$M_2Э_3R_2$	K
	$M_{10}Э_7R_6$	Tl	Cd	$M_{16}Э_{10}R_9$	K
	$M_{12}Э_8R_7$	Rb, Cs	Co	$M_4Э_{20}R_{11}$	Na
	$M_2ЭR$	Rb, C5, Tl		$M_4Э_{10}R_6$	K
Ca	$M_2ЭR$	K, Rb, Cs, Tl		$M_2Э_3R_2$	Cs
Sr	$M_2ЭR$	Cs		$M_{12}Э_8R_7$	K
Y	$M_4Э_8R_7$	K		$M_2ЭR$	Cs
	$MЭR$	Rb, Cs	Ni	$M_2Э_3R_2$	Na, Tl
La	$MЭR$	Li, Na, K, Rb, Cs, Tl		$M_4Э_4R_3$	K, Tl
Ce	$M_4Э_8R_7$	Na	Fe	$MЭR$	K, Rb, Cs
	$MЭR$	K, Rb, Cs, Tl		$M_6Э_2R_3$	K, Rb, Cs
Pr, Nd	$MЭR$	Na, K, Rb, Cs		$M_5ЭR_2$	K
Sm	$MЭR$	Na, K, Rb, Cs		$M_{14}Э_2R_5$	Rb
Ga	$MЭR$	Na, K		$M_9ЭR_3$	Cs
In	$MЭR$	K, Rb, Cs	UO_2	$M_2Э_3R_2$	K, Rb, Cs, Tl
	$M_7Э_3R_4$	Cs		$M_4Э_4R_3$	K, Rb, Cs, Tl

их состава. Этим представляется возможность большого выбора реагентов нащелочные металлы.

Следует отметить, что ферроцианид далеко не всякого тяжелого металла может служить специфическим реагентом на данный щелочной металл, точно так же, как и не во всех системах можно создавать условия, при которых будет обеспечиваться желаемая избирательность осаждения. Однако, исходя из того, что для любой данной ферроцианидной системы со-

блюдается следующий порядок внедрения в осадок щелочных металлов:

$$Cs\,(=Tl) > Rb > K > Na > Li,$$

можно реализовать, в известной степени, дробное осаждение щелочного металла. Смешанные ферроцианиды фигурируют при этом как своеобразные ионообменники, в связи с чем сама методика разделения щелочных металлов, в этом случае, может быть построена на принципе колоночной хроматографии. Так, например, сравнительно легко осуществляется осаждение цезия и рубидия в присутствии больших количеств калия с использованием ферроцианидов многих не щелочных металлов, в том числе магния, кальция, кобальта, никеля и ряда других. При помощи ферроцианида стронция могут быть в значительной степени разделены цезий и рубидий. Количественное определение калия в присутствии натрия и лития легко осуществляется при помощи системы из ионов Cd^{2+} и $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Однако до настоящего времени еще не решен практически вопрос об условиях, необходимых для количественного осаждения лития в форме смешанного ферроцианида. Как видно из табл. 1, система из ионов La^{3+} и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ является единственным средством для осаждения лития; с остальными металлами литий не образует нерастворимых смешанных ферроцианидов, если не говорить о сравнительно мало устойчивых смешанных ферроцианидах лития с медью и никелем, осаждающихся при избытке $Li_4[Fe(CN)_6]$, и для количественного осаждения лития, естественно, пока интереса не представляющих. Тем не менее не будет преувеличением сказать, что дальнейшее изучение смешанных ферроцианидов позволит осуществить удобное разделение всех щелочных металлов, в том числе и лития. В пользу применения ферроцианидов с этой целью говорит то обстоятельство, что смешанные ферроцианиды, как правило, крайне мало растворимы. Так, например, не составляет особого труда практически количественно осадить 0,0002 *г* рубидия (или в 100 раз меньшее количество цезия) из 1000 *мл* раствора.

Известное значение должны приобрести фтористые соединения лития, рубидия и цезия, в частности, при решении вопроса о наиболее удобных способах получения особо чистого жидкого фтористого водорода и фтора. Так, сравнение используемого для получения жидкого HF кислого фторида калия с впервые выделенными нами высокими кислыми фторидами натрия ($NaF \cdot 2HF$, $NaF \cdot 3HF$ и $NaF \cdot 4HF$) и $LiF \cdot HF$ показывает на значительное преимущество последних, в особенности $LiF \cdot HF$. Здесь дело не только в более легкой отдаче HF, которая для $LiF \cdot HF$ происходит уже при комнатной температуре, и в более удобной форме легко сыпучего остатка от отгонки HF, но также и в очень малой растворимости $LiF \cdot HF$. Это позволяет, например, воздействием на практически нерастворимый LiF при помощи 40%-ного раствора HF получить также очень мало растворимый $LiF \cdot HF$, из которого HF можно отогнать при низкой температуре. В связи с этим представляется значительно легче подобрать материал для необходимой аппаратуры. Следует добавить, что обычная примесь кремния, обычно попадающая в форме мало растворимых $K_2[SiF_6]$ и $Na_2[SiF_6]$, при указанном применении $LiF \cdot HF$ не имеет места вследствие очень высокой растворимости $Li_2[SiF_6]$.

Исходя из различной упругости диссоциации $NaF \cdot HF$ и $LiF \cdot HF$, нами предложен метод определения малых количеств натрия в металлическом литии (после нагревания смеси обеих названных солей при 100° остаток состоит из LiF и $NaF \cdot HF$, который может быть оттитрован щелочью). Используя высокую растворимость $Li_2[SiF_6]$ и практически полную нерастворимость $Na_2[SiF_6]$ в 60—70%-ном растворе спирта, оказалось возможным раздельно определить литий и натрий в смеси с применением в качестве титрующего агента щелочь.

Как известно, кислые фториды рубидия и цезия отличаются очень низ-

кой температурой плавления, а именно, $RbF \cdot 2HF$ плавится при 51,7°, а $CsF \cdot 2HF$ при 19°. Это обстоятельство могло бы быть использовано с определенным экономическим эффектом при электролитическом получении фтора. При наличии возможности в нашей стране получать большие количества рубидия этот вопрос должен привлечь внимание.

В последние годы повысился интерес к получению безводного LiG, являющегося хорошим материалом для сцинтилляционных счетчиков. Получение этого препарата, удовлетворяющего требованиям, оказалось далеко не простым делом. Метод вакуумной возгонки LiG позволил приготовлять его свободным даже от следов влаги.

В последние годы публикуется много работ по химии редкоземельных металлов, что свидетельствует, по-видимому, о резком изменении положения дела с их производством, в частности в индивидуально-чистом состоянии. Подавляющее большинство исследований в этой области посвящено изысканию реагентов, облегчающих хроматографическое разделение редкоземельных металлов, и снятию соответствующих показателей эффективности этого процесса. Меньше внимания уделяется синтезу новых соединений редкоземельных металлов и изучению закономерностей их строения и проявления реакционной способности. Однако систематические работы в этом направлении очень нужны, так как, помимо теоретических сведений, которые обогатят наши знания в этой области, пока еще страдающей недостатком фактического материала, могут выявиться новые, ранее не использованные возможности разделения редкоземельных металлов на основе, например, целесообразно подобранных реакций фракционированного осаждения.

Как показывает опыт, химические различия в свойствах индивидуальных редкоземельных металлов более значительны, чем представляется с первого взгляда. В качестве примера можно привести данные по составу ферроцианидов редкоземельных металлов. Как известно из старых литературных данных, при осаждении при помощи $K_4[Fe(CN)_6]$ все редкоземельные металлы образут осадки общего состава $KЭ[Fe(CN)_6]$. Однако при осаждении ферроцианидами других щелочных металлов картина может измениться. В табл. 2 приведены составы смешанных ферроцианидов некоторых редкоземельных металлов, выпадающих при осаждении их солей при помощи M_4R (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl; $R = [Fe(CN)_6]$). Из этих данных следует, что преобладающей формой смешанного ферроцианида является MЭR. Здесь можно только говорить об однозначно направленном уменьшении растворимости смешанных ферроцианидов по мере увеличения атомного веса щелочного металла и одновременно, в ряду Ce — Sm, увеличения атомного веса также и редкоземельного металла. Тем не менее наблюдается и заметное различие между отдельными редкоземельными металлами, выражающееся в изменении их координационного числа. Если мыслить себе эти соединения, построенными по типу M{Э[R]}, т. е. допустить дифференцированную «внешнюю сферу» смешанного ферроцианида, то наблюдается изменение прочности связи в соединениях с натрием. Так, если у церия наблюдается лишь низшая форма смешанной соли $Na_4Ce_8R_7$, у празеодима и неодима нормальная (NaЭR), но еще инконгруэнтно растворимая, то у самария — также нормальная, но уже конгруэнтно растворимая. Здесь возникает вопрос, как будут изменяться тип и растворимость смешанных ферроцианидов элементов иттриевой группы? Если у них будет развиваться та же тенденция, как и в ряду Ce — Sm, то формы, образуемые иттрием, для которого характерно отсутствие, при тех же условиях, нерастворимого ферроцианида с натрием, в то время, как с калием получается только низшая форма, $K_4Y_8R_7$, не могут служить для них прообразом, как это наблюдается в других случаях.

Таким образом, в поисках химических различий у редкоземельных металлов необходимо более тщательно подбирать критерии при характе-

Таблица 2

Состав смешанных ферроцианидов редкоземельных и щелочных металлов
М — щелочной металл; R — [Fe (CN)$_6$]

M_4R	Редкоземельный металл				
	La	Ce	Pr и Nd	Sm	Y
Li_4R	LiLaR	Ce_4R_3	$Э_4R_3$	Sm_4R_3	осадок не образуется
Na_4R	NaLaR	$Na_4Ce_8R_7$	NaЭR*	NaSmR**	осадок не образуется
K_4R	KLaR	KCeR	KЭR	KSmR	$K_4Y_8R_7$
Rb_4R	RbLaR	RbCeR	RbЭR	RbSmR	RbYR
Cs_4R	CsLaR	CsCeR	CsЭR	CsSmR	CsYR
Tl_4R	TlLaR	TlCeR	—	—	—

* Инконгруэнтно растворим.
** Конгруэнтно растворим.

ристике отдельных реагентов. Если в качестве последних фигурируют, например, ферроцианиды калия и, в особенности, рубидия, цезия и одновалентного таллия, то по отношению к ним химические свойства редкоземельных металлов нивелирутся, если критерием является тип смешанной соли. В то же время, как это следует из табл. 2, довольно существенные различия наблюдаются при взаимодействии редкоземельных металлов с ферроцианидами лития и натрия. Кстати говоря, именно с этими реагентами удается констатировать наибольшее различие в поведении иттрия, который на этом основании может быть отделен от элементов группы церия.

В заключение следует отметить совершенно особое поведение лантана, для которого не удалось получить простого ферроцианида, даже применяя $Li_4[Fe(CN)_6]$, $Na_4[Fe(CN)_6]$, $H_4[Fe(CN)_6]$ и даже $Ca_2[Fe(CN)_6]$. Кроме того, приведенные в табл. 2 смешанные однотипные ферроцианиды для лантана имеют значительно меньшую растворимость. По отношению к ферроцианиду лития лантан ведет себя вообще аномально, так как подобные явления не наблюдаются ни с одним из других изученных в этом отношении металлов. В ряду редкоземельных металлов объяснение этой аномалии можно видеть только в том, что в электронной оболочке лантана отсутствуют 4f-электроны.

В химии редкоземельных металлов большую роль играют растворимые комплексные их соединения, используемые при фракционированном осаждении редкоземельных металлов и при хроматографическом их разделении. К числу перспективных комплексообразователей относятся, в частности, соли винной, лимонной и этилендиаминтетрауксусной кислот. Несмотря на значительное внимание к практической стороне вопроса, чаще всего к подбору оптимальных условий, необходимых при элюировании, до настоящего времени исследования процесса комплексообразования в соответствующих системах при помощи методики физико-химического анализа почти не проводились.

Изучение растворимости в системе $Sm(NO_3)_3$— $C_4H_6O_6$ или $Na_2C_4H_4O_6$— H_2O показало, что в системе с винной кислотой образуется нормальный тартрат самария и комплексообразование отсутствует, в то время как в системе с тартратом натрия происходит первоначально количественное осаждение тартрата самария (Пр = $1 \cdot 10^{-16}$), который растворяется в избытке реактива с образованием растворимого комплексного иона $[Sm(C_4H_4O_6)_2]^-$, константа неустойчивости которого оказалась равной $2{,}42 \cdot 10^{-7}$.

Исследование взаимодействия ионов самария ($Sm(NO_3)_3$) с двух- и четырехнатриевой солями этилендиаминтетрауксусной кислоты показало, что в растворе образуются комплексные ионы $[Sm(H_2Y)_2]^-$ и $[SmY]^-$. Таким образом, состав комплексных соединений указанного типа в растворе претерпевает значительные изменения в зависимости от pH среды. Несомненно, что при более широком применении физико-химического анализа соответствующих систем могут быть получены новые данные, которые позволят рационализовать процесс разделения редкоземельных металлов с использованием реакций комплексообразования.

Сказанное относится также и к такому простейшему классу соединений редкоземельных металлов, как гидроокиси. Несмотря на большое значение операции осаждения гидроокисей при переработке редкоземельного сырья, до настоящего времени почти не уделялось внимания изучению состава осадка при различных относительных количествах щелочи. Существенно при этом то, что даже сравнительно мало гидролизующиеся в растворе редкоземельные металлы цериевой группы образуют основные соли, которые не так легко реагируют со щелочью и переходят в нормальные гидроокиси.

В качестве примера можно привести реакцию осаждения неодима. При работе с $Nd_2(SO_4)_3$ реакция протекает в две стадии с образованием последовательно $Nd_2(OH)_4SO_4$ и $Nd(OH)_3$. При работе с $Nd(NO_3)_3$ образуются $Nd_2(OH)_5NO_3$ и $Nd(OH)_3$. Устойчивость основной соли обычно зависит от присутствующего в ней аниона; в рассмотренных двух случаях основной сульфат неодима значительно прочнее основного его нитрата.

Из приведенных примеров становится ясным, что к имеющимся в литературе величинам произведения растворимости гидроокисей редкоземельных металлов, вычисленным по данным для pH растворов и т. д., следует относиться с большой осторожностью. Следует также учитывать, что склонность к образованию основных солей у редкоземельных металлов прогрессирует с увеличением их порядкового номера.

В современной литературе имеется еще недостаточно материалов о химических свойствах рассеянных элементов, в частности галлия, индия и германия, поэтому дальнейшее изучение соединений этих элементов представляет значительный интерес. До последнего времени не были известны детали химизма, имеющего место при взаимодействии ионов галлия и индия со щелочами. Физико-химический анализ соответствующих систем показал, что в то время, как между алюминием и галлием существует большое сходство в поведении в таких системах (образование сначала растворимой, затем нерастворимой основных солей, переход последней в нормальную гидроокись и растворение ее в избытке щелочи), индий образует основные соли, затем нормальную гидроокись, не растворяющуюся в избытке щелочи. Как оказалось, представления об амфотерных свойствах гидроокиси индия были сильно преувеличены. Исследование растворимости $In(OH)_3$ в растворах NaOH, вплоть до очень крепких, показало, что образование индатов происходит в совершенно незначительной степени (концентрация индата $\sim 10^{-3}$ *моль/л*). Таким образом возможно отделение от индия элементов, гидроокиси которых растворимы в щелочах (цинк, алюминий, хром и др.).

Существенно отметить, что между галием и индием значительное различие в химических свойствах проявляется и для ряда других соединений. Так, состав двойного фторида галлия и натрия выражается формулой $13NaF.5GaF_3$ вместо $11NaF.4AlF_3$ у алюминия, в то время как индий образует $3NaF \cdot InF_3$. Обе двойные соли оказались очень мало растворимыми в растворах, содержащих избыток осадителя (NaF), благодаря чему оказалось возможным количественно отделить галлий и индий от многих других металлов, фториды которых растворимы.

Интересные результаты дало сравнительное изучение ступенчатого процесса комплексообразования при взаимодействии ионов галия и ин-

дия с ионами фтора в растворе. Если для галлия, как и для алюминия, характерно образование мало диссоциированных сложных ионов — GaF_2^+ с константой неустойчивости $1,4.10^{-9}$, то индий в тех же условиях образует значительно менее устойчивые ионы InF_2^+, константа неустойчивости которых составляет $1,9.10^{-7}$. Аналогичная картина наблюдается и в случае реакции галлия и индия с ионами тартрата и цитрата, при различных значениях pH раствора. В то время как на диаграммах состав — свойство четко установлено существование в растворе ионов $GaC_4H_4O_6^+$ и $[Ga(C_4H_4O_6)_2]^-$,— для индия соответствующие соединения идентифицируются по данным диаграммы значительно хуже. Доказано, что ионы индия в значительно меньшей мере способны к замещению водорода в OH-группах оксикислот. Кроме того, тартрат индия (основная соль) мало растворим. Значительное различие обоих металлов наблюдается также по отношению к ионам оксалата. Для галлия констатировано образование в растворах прочных $Ga_2(C_2O_4)_3$, $[Ga(C_2O_4)_2]^-$, и $[Ga(C_2O_4)_3]^{3-}$. Для индия же характерно образование осадка $In(OH)C_2O_4$, растворимого в избытке оксалата с образованием $[In(C_2O_4)_2]^-$.

Из совокупности физико-химических данных следует, что галлий в большинстве случаев является более сильным комплексообразователем, чем индий, а также алюминий, что находится в соответствии с величинами их ионных радиусов. Это особенно наглядно иллюстрируется по реакции замещения водорода в гидроксильной группе оксикислот по взаимодействию с тартратом натрия, которая очень резко выражена у галлия, в меньшей степени у алюминия и еще меньше у индия. С другой стороны, индий образует значительно менее растворимые простой и смешанный ферроцианиды, которые уступают в этом отношении только ферроцианиду серебра. На этом основании разработаны новые объемный и колориметрический методы определения индия в присутствии многих других металлов.

Значительный интерес вызывают редкие элементы четвертой группы периодической системы: цирконий и германий. Свойства их соединений тщательно изучаются в настоящее время в связи с изысканием в первом случае наилучших методов отделения циркония от гафния и во втором— экономических методов извлечения германия из различных природных ресурсов. И в том, и в другом случае основное внимание уделяется изучению различных реакций комплексообразования, что представляет известный интерес ввиду некоторых особенностей в поведении ионов четырехвалентных металлов в растворе, требующих вследствие резко выраженного гидролиза кислой среды. Это особенно ярко видно из поведения солей циркония по отношению к ионам ферроцианида. Эта реакция используется для отделения гафния от циркония, но состав образующегося при этом осадка до настоящего времени не установлен. Известно, что почти все металлы образуют, помимо нормальных, смешанные ферроцианиды с щелочными металлами. Исследование взаимодействия $ZrOCl_2$ с $M_4[Fe(CN)_6]$($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) показало, что в осадок выпадают основные соли: $[ZrO(OH)]_4[Fe(CN)_6]$ и $(ZrO)_2[Fe(CN)_6]\cdot Zr(OH)_4$ даже в том случае, если раствор содержит свободную HCl в количестве 0,1 *мол/л*. Увеличение кислотности (HCl) до 3—4 *мол/л* приводит к выпадению нормального ферроцианида $Zr[Fe(CN)_6]$. Однако и при такой кислотности смешанные ферроцианиды не образуются, даже если осаждение производить в присутствии ионов рубидия. Это резкое отличие циркония от других металлов объясняется, очевидно, тем, что вследствие его четырехвалентного состояния все его валентности оказываются фиксированными при образовании ферроцианида, что препятствует развитию цепеобразных структур, характерных для металлов с меньшей валентностью, в особенности для двухвалентных металлов.

Интересно, что в смысле способности к образованию комплексных соединений с повышенными координационными числами ферроцианиды цир-

кония отличаются от фторидов. Следует, однако, сказать, что получить из водных растворов комплексные фториды циркония, более чем с тремя молекулами KF, очень трудно. Так, при исследовании растворимости в системе ZrF_4 — KF — H_2O не удалось выделить такие соединения, как $4KF \cdot ZrF_4$ и $5KF \cdot ZrF_4$. Напротив того, замещение кислорода в ионе ZrO^{2+} на фтор происходит очень легко при взаимодействии, например, $ZrOCl_2$ с разбавленными растворами HF. Исследование этой системы методами электропроводности и определения концентрации водородных ионов показало, что ион $[ZrF_6]^{2-}$ образуется при стехиометрическом соотношении HF : $ZrOCl_2$ = 6. Этим убедительно подчеркивается большая прочность связи циркония с фтором. Многие другие анионы резко отличаются в смысле реакционной способности по отношению к ионам ZrO^{2+}, по сравнению с ионами фтора. Так, например, такие соли, как Na_2SO_4, $Na_2C_2O_4$ и другие, по прибавлении к раствору $ZrOCl_2$, не вызывают щелочной реакции на фенолфталеин, как это наблюдается по прибавлении KF. При всем том поведение циркония в растворе очень сильно зависит от аниона. Так, например, при пропускании растворов $ZrOCl_2$ и $Zr(SO_4)_2$ через колонку с ионообменной смолой наблюдается совершенно различная картина в смысле поглощения циркония катионитом.

Интересно сопоставление свойств систем: ZrO_2 — HF — H_2O и GeO_2— HF — H_2O. В обеих системах выделены тригидраты типа $MeF_4 \cdot 3H_2O$, которые правильнее рассматривать как $H_2[MeOF_4] \cdot 2H_2O$, и гидраты свободных гексафторокислот: $H_2[ZrF_6] \cdot 2H_2O$ и $H_2[GeF_6] \cdot 3H_2O$. Последнюю удалось выделить только при очень низкой температуре, ввиду чрезвычайно высокой растворимости кислоты (насыщенный при 25° раствор близок по составу к расплаву $H_2[GeF_6] \cdot 3H_2O$). Обе кислоты не были ранее выделены в свободном состоянии.

Выделен ряд солей гексафторгерманиевой кислоты (кобальта, никеля, магния, двухвалентного железа и др.). Исследование их кристаллической структуры показало, что все шесть атомов фтора связаны с германием в форме комплексной группы: $[GeF_6]^{2-}$, подобно тому как это наблюдается для комплексного аниона $[PtCl_6]^{2-}$.

В литературе отмечается способность германия образовывать комплексные соединения с ионами $C_2O_4^{2-}$, однако в свободном виде соответствующая кислота не была выделена. Путем тщательного исследования растворимости в системе GeO_2 — $H_2C_2O_4$ — H_2O удалось выделить в чистом виде твердую $H_2[Ge(C_2O_4)_3] \cdot 6H_2O$, а также получить ряд ее солей с двухвалентными катионами.

В заключение данного краткого обзора следует сказать, что исследования в области химии редких элементов, получение новых экспериментальных данных относительно состава и реакционной способности их соединений представляет собой важную задачу, и расширение работ в этом направлении имеет очень большое значение для современной техники.

ВЫВОДЫ

Сообщаются новые данные о составе и физико-химических свойствах различных соединений некоторых редких элементов. Сделан обзор нерастворимых смешанных ферроцианидов, образуемых различными металлами с литием, рубидием и цезием. В связи с этим рекомендован ряд новых реагентов-осадителей на названные элементы. Отмечена закономерность изменения состава смешанных ферроцианидов, содержащих редкоземельные металлы. Приведены данные о составе и прочности фторидов, оксалатов, тартратов и других соединений галлия, индия, циркония и германия.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
9.X.1957

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 12

А. Н. ФРУМКИН

О НЕКОТОРЫХ ОБЩИХ ВОПРОСАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ТЕОРИИ ИОННЫХ РЕАКЦИЙ

Доклад на сессии Отделения химических наук Академии наук СССР 31 октября 1957 г.

В развитии современной электрохимии можно отметить три этапа, каждый из которых оказал и продолжает оказывать влияние на химическую науку в целом. Я лишь совсем кратко упомяну о первых двух, так как значение их общеизвестно. Экспериментальное исследование закономерностей электропроводности растворов солей и кислот привело к выводу о существовании свободных ионов в растворах, который получил затем блистательное развитие благодаря рентгеноструктурному исследованию солевых кристаллов. Установление связи между свободной энергией образования химических соединений и э. д. с. обратимых цепей позволило сделать из измерений равновесных потенциалов наиболее эффективный метод исследования состояния растворов, использование которого продолжает непрерывно расти.

Третий этап в истории электрохимии, который начался примерно четверть века назад, характеризуется развитием электрохимической кинетики. Предпосылкой последнего явилось углубленное изучение строения границы металл — электролит с применением ряда новых физических методов исследования. В своем докладе я хотел бы показать на нескольких мне более близких примерах, что и это направление развития электрохимии позволяет установить тесные связи со смежными областями физической химии. Достигнутые при этом результаты являются еще скромными и по своей значимости, конечно, не могут идти в сравнение с упомянутыми выше, однако, как мне кажется, представляют определенный научный интерес.

1. Адсорбция газов на поверхности твердых металлов

Расчет зависимости скорости гетерогенного химического процесса от давления участвующих в реакции газов требует знания их изотерм адсорбции на поверхности катализатора. На первоначальной стадии развития теории гетерогенного катализа использовалась с этой целью в большинстве случаев изотерма адсорбции Ленгмюра. Снятие кривых заряжения, т. е. измерение зависимости потенциала электрода от пропущенного количества электричества, в условиях, когда последнее тратится целиком на удаление или высаживание на поверхность адсорбированных частиц, эквивалентно определению зависимости адсорбированного количества от давления. Плотность тока при этом должна быть настолько мала, чтобы потенциал электрода можно было рассматривать как равновесный. Эти измерения, впервые проведенные Шлыгиным, Эршлером и автором [1—3], привели к неожиданному выводу, согласно которому количество водорода, адсорбированного на платине в первом приближении линейно изменяется с логарифмом давления в широком интервале давлений, который может составлять, например, десять порядков. В последнее время результаты эти

были подтверждены измерениями Кнорра и его сотрудников [4]. Теория логарифмической изотермы была дана Темкиным [5], который показал, что наблюденную зависимость можно ожидать в том случае, когда энергия адсорбции линейно убывает по мере заполнения поверхности адсорбированными частицами. Причиной этой убыли могут быть как отталкивательные силы между адсорбированными частицами, так и неоднородность поверхности*. В дальнейшем удалось, применяя переменные токи различной частоты, измерить не только зависимость равновесного количества адсорбированного водорода от потенциала, но и скорость, с которой это равновесие нарушается при сдвиге потенциала вследствие пропускания электричества; последняя в некотором интервале потенциалов оказалась приближенно независимой от потенциала [7]. Для объяснения этого необходимо предположить, что подобно энергии адсорбции энергия активации реакции ионизации адсорбированного водорода при постоянном потенциале линейно убывает при увеличении заполнения поверхности адсорбированным водородом и при этом на величину, которая составляет дробную часть изменения энергии адсорбции. Таким образом, электрохимическое исследование привело к выводу о существовании адсорбционных слоев с определенной зависимостью энергии адсорбции и энергии активации от заполнения. Это представление было широко использовано Темкиным и его сотрудниками для истолкования явлений гетерогенного катализа. Предполагая, что такими свойствами обладают адсорбционные слои азота на железе и что стадией, определяющей скорость процесса в целом, является стадия хемосорбции молекулы N_2, Темкину [8] удалось вывести для скорости синтеза аммиака уравнение

$$w = k_1 p_{N_2} \left(\frac{p^3_{H_2}}{p^2_{NH_3}}\right)^{\alpha} - k_2 \left(\frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}}\right)^{1-\alpha},$$

где $0 < \alpha < 1$, наиболее удовлетворительно из всех до сих пор предложенных передающее опытные данные по этой важной реакции. Тот же подход был использован Темкиным и его сотрудниками для определения механизма конверсии CO и других гетерогенных процессов [9].

Впоследствии Темкиным и его сотрудниками была развита методика изучения поверхностных слоев, в известном смысле аналогичная методу кривых заряжения [10]. В основе этой методики лежит изучение равновесий, устанавливающихся в результате обратимого химического взаимодействия адсорбированных частиц с компонентами газовой фазы (для таких равновесий было предложено название «адсорбционно-химические равновесия»). Так, например, непосредственно наблюдалось равновесие азота, адсорбированного на железном катализаторе синтеза аммиака, с газообразными водородом и аммиаком:

$$\text{N (адс)} + \frac{3}{2}\,\text{H}_2\,\text{(газ)} \rightleftarrows \text{NH}_3\,\text{(газ)}.$$

По мере роста степени покрытия поверхности азотом растет отношение $\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}}$. Комбинируя эти данные с известным значением константы равновесия

$$\frac{1}{2}\,\text{N}_2\,\text{(газ)} + \frac{3}{2}\,\text{H}_2\,\text{(газ)} \rightleftarrows \text{NH}_3\,\text{(газ)},$$

* Считая поверхность однородной, логарифмическую изотерму можно истолковать, если принять, что электроны, связывающие адсорбированные атомы с поверхностью, коллективизированы и двигаются по орбитам, охватывающим всю поверхность. В таком случае каждый следующий электрон должен быть поднят на более высокий энергетический уровень, вследствие чего энергия адсорбции падает с заполнением поверхности [6].

получаем изотерму адсорбции азота. Подобным образом, используя равновесие

$$O\ (адс) + H_2\ (газ) \rightleftarrows H_2O\ (газ)$$

были изучены свойства поверхностного кислорода окислов (Fe_3O_4 и др.).

Как и определение кривых заряжения, эта методика позволяет охватить измерениями широкую область изменения равновесных давлений адсорбированного газа, включающую при этом значения, недоступные прямым измерениям. Опытные данные как для азота на железе, так и для поверхностных окислов отвечают логарифмической изотерме адсорбции.

2. Электрокапиллярные явления и аномальные свойства тонких слоев жидкостей

До недавнего времени различались два основных случая перехода от адсорбированного слоя к новой фазе. При конденсации паров на какой-либо поверхности принималось, что в случае полного смачивания при приближении давления пара к давлению насыщенного пара происходит постепенное и неограниченное возрастание толщины адсорбированного слоя, т. е. переход от адсорбированного слоя к новой фазе осуществляется непрерывно. Напротив, при неполном смачивании находящийся в равновесии с насыщенным паром адсорбированный слой существенно отличается от объемной фазы и является мономолекулярным или во всяком случае состоит из очень малого числа молекул. Если на границе между ртутью и электролитом посадить пузырек водорода или азота, он садится на нее с конечным краевым углом, который в случае незаряженной поверхности ртути составляет примерно 100° (плохая смачиваемость ртути). Из величины этого угла, который зависит от потенциала электрода, можно вычислить пограничное натяжение на границе ртуть—пузырек, на которой находится равновесный по отношению к насыщенному водяному пару адсорбционный слой [11]. Оказалось, что это пограничное натяжение также зависит от потенциала, следуя некоторой электрокапиллярной кривой. Отсюда вытекало, что этот слой содержит не только молекулы растворителя, но и ионы электролита, и, следовательно, должен обладать значительной толщиной. В слое, толщина которого составляла бы всего 1—2 молекулы, энергия сольватации ионов была бы настолько снижена, что концентрация их в равновесии с раствором должна была бы сделаться исчезающе малой. Таким образом, в равновесии с насыщенным паром оказывается находятся относительно толстые слои, толщина которых, вероятно, может доходить до десятков молекул и которые тем не менее не могут непрерывно перейти в объемную фазу.

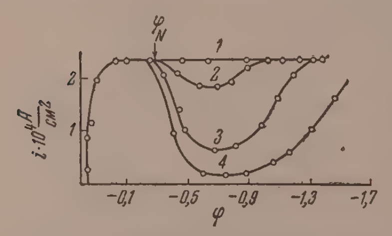
Позже эти измерения были повторены с водно-спиртовыми смесями [12]. Добавка спирта, смачивающего ртуть лучше, чем вода, еще более увеличивает толщину равновесного слоя. В 90%-ном спиртовом растворе получаются слои, электрокапиллярная кривая которых практически не отличается от обычной электрокапиллярной кривой, хотя поверхностное натяжение ртути в присутствии этих слоев на вполне ощутимую величину (порядка десятой абс. ед.) отлично от натяжения в присутствии жидкости в виде объемной фазы *. Я говорю об этих результатах потому, что в последнее время Дерягину и его сотрудникам удалось показать оптическими измерениями, что при приближении к точке насыщения толщина адсорбированных слоев полярных жидкостей, как, например, воды и спиртов, на гладкой поверхности стекол действительно достигает десятков

---

* Точнее говоря, сравнению подлежат суммы натяжений на границе ртуть — раствор и раствор — газ для случаев, когда раствор представлен в виде полимолекулярного слоя и в виде объемной фазы.

молекул (до 100 Å), стремясь при этом все же к конечному пределу, т. е. не возрастая непрерывно до перехода в объемную фазу; появление же объемной фазы происходит скачкообразно [13]. Такого рода аномалии тонких, но не молекулярно тонких слоев, обнаруженные и исследованные Дерягиным и его сотрудниками рядом других независимых и весьма оригинальных методов, являются, несомненно, удивительной особенностью жидкого состояния, полного объяснения которой пока еще не удается дать.

Эти примеры можно было бы значительно умножить. Я здесь только еще упомяну об открытии Ребиндером электрокапиллярного эффекта изменения твердости с поляризацией и о получении Балашовой и Бах положительно заряженных золей платины, сделавшееся возможным после того, как зависимость знака заряда поверхности платины от потенциала была определена адсорбционно-электрохимическими методами.



Фиг. 1. Зависимость плотности тока от потенциала в $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ в присутствии Na_2SO_4, определенная при помощи амальгамированного вращающегося дискового электрода. Потенциалы по н. в. э. φ_N - потенциал нулевого заряда. Концентрация Na_2SO_4: *1* — 1*N*; *2* — 0,1*N*; *3* — 0,008 *N*; *4* — 0

Подробнее я хочу остановиться на соотношениях, которые мне кажутся особенно важными и изучение которых в настоящее время является наиболее перспективным, а именно на соотношениях между электродными процессами и ионными реакциями в растворах. Я постараюсь показать, что сопоставление электрохимических данных с результатами исследования ионных реакций может существенно помочь разобраться в их механизме. При этом сопоставлении следует, однако, иметь в виду, что скорость электродного процесса определяется концентрацией частиц вблизи поверхности электрода, которая может быть существенно отличной от концентрации их в объеме. Последнее обстоятельство лучше всего иллюстрируется поведением ряда анионов, например аниона персульфата $S_2O_8^{2-}$, при электровосстановлении на поверхности ртутного и других электродов [14]. Анион персульфата легко восстанавливается на ртути уже при слабых катодных поляризациях (фиг. 1). Однако при переходе к более отрицательным потенциалам, при которых поверхность ртути приобретает отрицательный заряд, скорость восстановления резко падает и может дойти при достаточно низкой концентрации фона почти до нуля. Это падение скорости реакции вызвано тем, что электростатическое отталкивание аниона отрицательно заряженной поверхностью снижает его концентрацию в поверхностном слое. Отталкивание прекращается или по крайней мере ослабляется, если, повысив общую концентрацию фона, экранировать электрическое поле зарядов поверхности и уменьшить таким образом радиус действия кулоновских сил. Количественно различие между концентрацией в поверхностном слое и в объеме раствора можно учесть в случае небольших ионов, введя представление о локальном значении потенциала (ψ_1-потенциале) в точке, где находится центр заряда реагирующей частицы [15]. В случае больших органических ионов и особенно нейтральных молекул основное значение приобретают эффекты, зависящие от квадрата силы поля, хорошо известные из теории высаливания растворенных веществ сильными электролитами [16].

Сохраняя в памяти указанное различие между объемной и эффективной концентрацией частиц в случае электродных процессов, рассмотрим каталитическое действие ионов на электродные процессы. Как показали Иофа, Кабанов и сотрудники [17], водородное перенапряжение на ртутном катоде резко снижается в присутствии адсорбирующихся анионов, как, например, брома и йода, иначе говоря, эти анионы ускоряют реакцию элек-

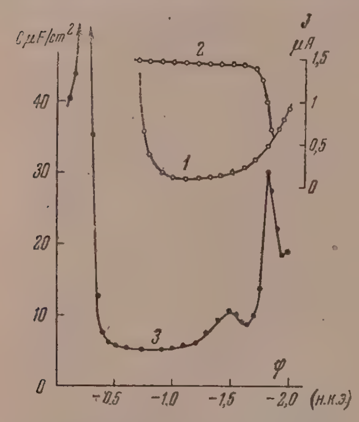
тровосстановления иона водорода. Это явление, которое является основной причиной относительно низкого перенапряжения в концентрированных растворах галоидоводородных кислот, значительно увеличивающего их агрессивное действие на металлы, как нашли ряд авторов (Гейровский [18], Рандлес [19], Пионтелли [20]), не ограничивается случаем иона водорода, а характерно для многих реакций электровосстановления катионов. Так, присутствие адсорбированного слоя амилового спирта резко затормаживает электровосстановление ионов Cd^{2+} или Cu^{2+}. Однако, согласно Мартиросяну и Крюковой, анионы хлора или брома настолько ускоряют этот процесс, что ингибирующее действие амилового спирта перестает быть заметным [21].

Антропов высказал даже, вероятно, слишком далеко идущее предположение [22], что основной причиной, от которой зависит высокое значение токов обмена на ряде металлов, является их способность адсорбировать анионы. Каталитическое действие анионов исчезает или ослабевает при сильно отрицательных потенциалах, при которых они перестают адсорбироваться. Наиболее элементарное объяснение действия анионов, приведенное в работе Иофа и Кабанова, состоит в предположении, что адсорбция аниона вызывает смещение потенциала в двойном слое (ψ-потенциала) в отрицательную сторону, чем повышается поверхностная концентрация реагирующих катионов и скорость реакции восстановления. Возможно, однако, что анионы могут и непосредственно участвовать в электродном процессе, являясь передатчиком электрона от электрода к восстанавливающемуся катиону, на что указывал впервые Гейровский.

Независимо от того, как мы себе представляем участие адсорбированных анионов в элементарном акте, несомненно, что они образуют мостики, связывающие поверхность электрода с восстанавливаемым катионом. Позже к представлению об образовании анионных мостиков пришли зарубежные исследователи, изучавшие механизм окислительно-восстановительных процессов и изотопного обмена в объеме раствора с применением меченых атомов [23]. Анионы, например F^-, Cl^-, OH^-, резко ускоряют процессы, протекающие между катионами в растворе. Сам механизм действия анионов можно представить себе по-разному. В случае окисления ионов Cr^{2+} ионами $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$, используя меченый хлор, удалось показать, что эта реакция протекает через образование активированного комплекса $[Cr — Cl — Co(NH_3)_5]^{2+}$ с передачей атома хлора от кобальта к хрому. Можно предполагать, что роль аниона в других случаях сводится к облегчению сближения между катионами, реакция же осуществляется прямым электронным переходом.

Значение образования анионных мостиков при реакциях с участием катионов не вызывает сомнений. Возникает вопрос о возможности образования аналогичных катионных мостиков при реакции с участием анионов. Применением меченых атомов можно показать, что между высокозаряженными анионами, как $FeCy_6^{4-}$ и $FeCy_6^{3-}$ или $MoCy_8^{4-}$ и $MoCy_8^{3-}$, происходит быстрый обмен зарядами [24]. Между тем одноименные высокие заряды этих анионов должны были бы служить известным препятствием для их сближения. В связи с этим для объяснения механизма этой реакции высказывалось предположение, согласно которому она происходит за счет туннельного перехода электронов между реагирующими частицами, не требующего их непосредственного сближения [25]. Некоторый ответ на поставленный вопрос может дать исследование механизма электровосстановления анионов на поверхности отрицательно заряженного электрода, во многом аналогичного упомянутой только что реакции. Более медленное убывание электрического поля у плоской поверхности электрода по сравнению с полем вокруг иона приводит к тому, что электростатические эффекты отталкивания в случае электродных процессов должны быть гораздо сильнее выражены. В согласии с этим, как я уже упо-

мянул, при исследовании электровосстановления анионов наблюдается значительное его торможение при переходе к потенциалам, соответствующим отрицательным зарядам поверхности. Однако при еще более отрицательных потенциалах, несмотря на дальнейшее возрастание отрицательного заряда поверхности и, следовательно, отталкивания анионов, реакция вновь приобретает значительную скорость (фиг. 1). Можно привести некоторые аргументы в пользу предположения, что в этих условиях течение реакции обеспечивается туннельными переходами электронов на расстояния, сравнимые с толщиной двойного электрического слоя. Мы одно время считали это предположение обоснованным [26] и не исключено, что доля истины в нем имеется. Как будет видно, однако, из дальнейшего, несомненно, что большую роль при электровосстановлении анионов играет образование катионных мостиков. Выше уже было указано, что скорость восстановления аниона персульфата возрастает при увеличении концентрации фона, иначе говоря, при увеличении концентрации катионов в растворе. Этот эффект тем сильнее выражен, чем выше зарядность катиона, на чем я, однако, не буду здесь далее останавливаться, так как выводы, которые я хочу рассмотреть, были основаны на изучении влияния других факторов, а именно адсорбируемости и радиуса катионов.

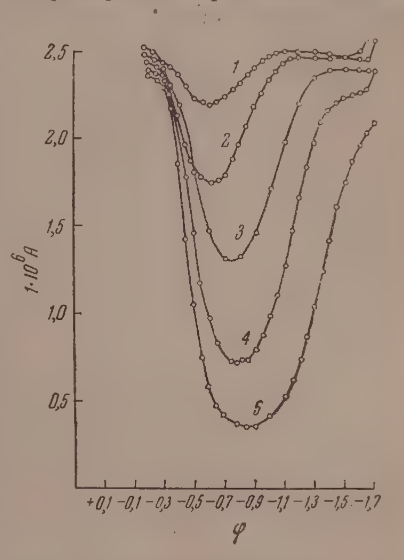


Фиг. 2. Зависимость тока от потенциала при электровосстановлении аниона $S_2O_8^{2-}$ на капельном ртутном электроде: *1* — 10^{-3} *N* $K_2S_2O_8$; *2* — 10^{-3} *N* $K_2S_2O_8 + 10^{-5}$ *N* $[N(C_4H_9)_4]$ SO_4; *3* — дифференциальная емкость ртути в 10^{-2} *N* $Na_2SO_4 + 10^{-5}$ *N* $[N(C_4H_9)_4]$ SO_4

Приводимые ниже данные заимствованы из работ, проводившихся Николаевой-Федорович и ее сотрудниками на кафедре электрохимии Московского университета. Восстановление персульфата резко ускоряется, если в раствор ввести поверхностно-активный катион, например ион тетрабутиламмония [27]. Как видно из фиг. 2, в концентрации, составляющей всего 10^{-5} *N*, тетрабутиламмоний уже полностью снимает аномалию поляризационной кривой. Аналогично ведут себя другие адсорбирующиеся катионы. Однако при достаточно отрицательных потенциалах действие тетрабутиламмония исчезает и эффект отталкивания аниона поверхностью проявляется так же, как в его отсутствие. Ключ к пониманию этого эффекта дают измерения емкости электрода переменным током (нижняя кривая на фиг. 2). При том же потенциале, при котором прекращается действие органического катиона, на кривой емкости наблюдается острый максимум — пик десорбции, указывающий, что этот потенциал является границей области, в пределах которой происходит адсорбция иона тетрабутиламмония. Таким образом, ион тетрабутиламмония действует только, если он адсорбирован на поверхности электрода. Представление о том, что влияние какого-либо компонента системы на гетерогенный процесс, например на процесс гетерогенного катализа, может проявиться лишь в том случае, если он адсорбируется на соответствующей поверхности раздела, лежит в основе всех теорий этих явлений, однако вряд ли какими-либо другими методами удалось дать столь однозначное доказательство его правильности. Аналогичные данные были получены для случая восстановления иона феррицианида [28] и $HgCy_4^{2-}$-иона [29].

Для решения вопроса, поставленного в настоящем докладе — о роли образования катионных мостиков — наибольшее значение имеют данные, относящиеся к зависимости эффективности действия катионов от их радиуса. На фиг. 3 представлены поляризационные кривые электровосста-

новления $10^{-3}N$ $K_2S_2O_8$ в присутствии $10^{-2}N$ хлоридов Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ и Cs^+ (снизу вверх) по Николаевой и Дамаскину [26, 30]. Кривые эти получены при помощи капельного электрода; на фиг. 2 дана только часть кривой, соответствующая отрицательным зарядам поверхности, так как при положительных зарядах наблюдается резкое искажение кривой полярографическим максимумом первого рода. Как видно, имеются очень большие различия в скорости реакции в зависимости от радиуса катиона. Если внести поправку в наблюденные значения силы тока, учитывающую вызванные прохождением тока изменения концентрации, то оказывается, что скорость реакции в присутствии $10^{-2}N$ Cs^+ примерно в 40 раз больше, чем в присутствии Li^+ в той же концентрации. Аналогичная зависимость скорости процесса от радиуса катиона была обнаружена Жежуля в случае восстановления аниона $S_4O_6^{2-}$ [31]. Как показала Николаева-Федорович, аналогичная зависимость скорости наблюдается и при восстановлении аниона $PtCl_4^{2-}$, протекающего, по-видимому, по несколько иному механизму.



Фиг. 3. Зависимость силы тока на капельном электроде от потенциала в $10^{-3}N$ растворе $K_2S_2O_8$ в присутствии $10^{-2}N$ хлоридов щелочных металлов: *1* — CsCl; *2* — RbCl; *3* — KCl; *4* — NaCl; *5* — LiCl

Различие в скорости электродных процессов в присутствии катионов щелочных металлов в зависимости от их радиуса наблюдались и раньше (Герасименко и Шлендиком [32] при электровосстановлении иона водорода, Изгарышевым и Равикович [33], Васениным и Горбачевым [34]—при электровосстановлении катионов некоторых металлов). Эти эффекты имеют знак, обратный знаку эффекта в случае разряда анионов. А именно, скорость разряда иона H^+ уменьшается по мере увеличения радиуса катиона. По абсолютной величине они относительно невелики и значительно отстают от эффектов, наблюдаемых в случае электровосстановления анионов. Измерения электрокапиллярных кривых [35] и особенно выполненные Грэмом [36] прецизионные измерения емкости обнаруживают некоторые различия величины заряда отрицательно заряженной поверхности ртути в зависимости от радиуса катиона, которые должны привести к различиям в величине в ψ_1-потенциала, а следовательно, и в кинетике протекающих на поверхности процессов. Упомянутые различия в скоростях реакций с участием катионов можно свести к таким изменениям средних значений ψ_1-потенциала. Однако различия в скоростях в случае электровосстановления анионов слишком велики, чтобы их можно было полностью объяснить, не прибегая к представлению о более тесном взаимодействии между реагирующим анионом и катионом фона, т. е. к идее о катионных мостиках. Легче адсорбирующиеся и слабее гидратированные ионы Cs^+ оказываются при этом более эффективными, чем ионы Li^+.

Этот вывод подтверждается измерениями температурного коэффициента реакции электровосстановления персульфата [30, 37]. Оказывается, что температурный коэффициент скорости этой реакции, отнесенный к постоянной концентрации реагирующего вещества, убывает при замене катиона фона Na^+ на K^+ и особенно на Cs^+, что указывает на увеличение прочности связи с анионом в той же последовательности. В случае фона

Cs^+ температурный коэффициент реакции делается отрицательным. К аналогичным выводам приводит и сопоставление скоростей электровосстановления аниона BrO_3^- на фоне различных катионов [38]. В последнее время вывод об образовании катионных мостиков удалось также подтвердить сопоставлением дифференциальных емкостей электрода в присутствии хлоридов и иодидов натрия и цезия [39].

В докладе 1955 г. на конференции по вопросам химической кинетики мною было высказано сожаление по поводу отсутствия данных по солевым эффектам при объемных реакциях между анионами, которые могли бы пролить свет на вопрос о том, почему электростатическое отталкивание не препятствует быстрому протеканию этих реакций [40]. В 1957 г. появилась работа американских авторов Шеппарда и Валя [41], исследовавших кинетику обмена между MnO_4^{2-} и MnO_4^- и обнаруживших значительную зависимость скорости этого процесса от природы катиона, что заставило их высказывать предположение о роли катионного мостика типа $[MnO_4 - K - MnO_4]^{2-}$ при его протекании, аналогичное развитому нами на основе электрохимических данных*.

Эффективность катионов при образовании катионных мостиков не определяется целиком их адсорбируемостью и энергией гидратации, а зависит, по-видимому, также от соотношений между размерами катиона и расстоянием, на котором должен находиться центр активированного комплекса при переходе электрона с поверхности электрода на восстанавливаемый анион. Большие органические катионы, как $N(C_4H_9)_4^+$, которые чрезвычайно сильно ускоряют реакции восстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ и $FeCy_6^{3-}$, а также $HgCy_4^{2-}$, при потенциалах, соответствующих минимуму поляризационной кривой, не ускоряют, а даже замедляют восстановление $PtCl_4^{2-}$ [28]. Возможно, что благодаря плоской конфигурации и, вероятно, высокой адсорбируемости этого аниона переход электрона при его восстановлении происходит на гораздо более близком расстоянии от поверхности электрода, чем при восстановлении ранее перечисленных анионов, и находящийся на относительно большом расстоянии от поверхности электрода положительный заряд катиона оказывается неэффективным. Лишь при более отрицательных потенциалах, при которых, судя по результатам измерений дифференциальной емкости, по-видимому, происходит некоторое сплющивание катиона тетрабутиламмония у поверхности электрода, наблюдается ускорение процесса, полностью исчезающее при еще более отрицательных потенциалах вследствие десорбции катиона с поверхности.

Я пытался проиллюстрировать взаимоотношения между электрохимической кинетикой и кинетикой ионных реакций в объеме раствора на примере процессов, протекающих с участием анионов. Не меньший интерес представило бы сопоставление явлений кислотноосновного катализа с разрядом ионов гидроксония и других доноров протонов на поверхности электродов, что, однако, не может войти в рамки настоящего сообщения.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
1.X.1957

* Авторы упоминают также возможность того, что действие катионов определяется изменениями активности участников реакции и переходного комплекса (аналогично допущению о зависимости наблюденных Николаевой-Федорович и Дамаскиным эффектов от изменения среднего значения ψ_1-потенциала). Во всяком случае роль катиона должна сводиться в основном к облегчению сближения между анионами, так как передача электрона от иона MnO_4^{2-} к иону, например K^+, представляется мало вероятной. Это относится и к влиянию катионов на реакции электровосстановления, по крайней мере в тех случаях, когда они, как электровосстановление $PtCl_4^{2-}$, протекают при не очень отрицательных потенциалах, при которых переход адсорбированного катиона в атом энергетически невыгоден. Заметим, что значительно ранее было установлено ускорение реакции между анионами $S_2O_3^{2-}$ и $C_2H_2BrO_2^-$ под влиянием катионов La^{3+} [42].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шлыгин и А. Н. Фрумкин, Acta Phys. Chim. URSS 3, 791 (1935); А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. И. Медведовский, Acta Phys. Chim. URSS 4, 911 (1936); А. Н. Фрумкин, и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, серия хим. 773 (1936).
2. Б. В. Эршлер, Acta Phys. Chim. URSS 7, 327 (1937); Б. В. Эршлер, Г. А. Деборин и А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, серия хим. 1065 (1937); Б. Эршлер, и А. Фрумкин, Trans. Faraday, Soc. 35, 1 (1939).
3. А. Н. Фрумкин, ЖФХ 14, 1200 (1940); Проблемы кинетики и катализа 6, 85 (1949).
4. M. Breiter, C. A. Knorr, W. Völkl, Z. Eelktrochem. 59, 681 (1955).
5. М. И. Темкин, ЖФХ 15, 296 (1941); М. И. Темкин и В. Г. Левич, ЖФХ 20, 1441 (1946).
6. М. И. Темкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 484.
7. П. И. Долин и Б. В. Эршлер, ЖФХ, 14, 886 (1940); П. И. Долин, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, ЖФХ 14, 907 (1940).
8. М. И. Темкин и В. М. Пыжев, ЖФХ 13, 851 (1939); М. И. Темкин и С. Л. Киперман, ЖФХ 21, 927 (1947); М. И. Темкин, ЖФХ 24, 1312 (1950); В. Д. Лившиц и И. П. Сидоров, ЖФХ 26, 538 (1952).
9. Н. В. Кулькова и М. И. Темкин, ЖФХ 23, 695 (1949); М. И. Темкин, ЖФХ 31, 3 (1957).
10. А. Е. Романушкина, С. Л. Киперман и М. И. Темкин, ЖФХ 27, 1181 (1953); Н. В. Кульковаи М. И. Темкин, ЖФХ (в печати).
11. А. Н. Фрумкин, А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов и Н. И. Некрасов, ЖФХ 3, 351 (1932); А. Н. Фрумкин, ЖФХ 12, 337 (1938); А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая, ЖФХ 12, 511 (1938); Б. Н. Кабанов и Н. Иванищенко, Изв. АН СССР, Отд. мат. ест. наук, 756 (1936).
12. И. П. Твердовский и А. Н. Фрумкин, ЖФХ 21, 819 (1947).
13. Б. В. Дерягин и З. М. Зорин, ЖФХ 29, 1010, 1755 (1955).
14. Т. А. Крюкова, ДАН 65, 517 (1949); А. Н. Фрумкин, Г. М. Флорианович, ДАН 80, 907 (1951); Т. В. Калиш и А. Н. Фрумкин, ЖФХ 28, 473 (1954); Н. В. Николаева, Н. С. Шапиро и А. Н. Фрумкин, ДАН 86, 581 (1952); Н. В. Николаева и А. А. Гроссман, ДАН 95, 1013 (1954); Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкин, ЖФХ 29, 1827 (1955); А. Н. Фрумкин и Н. В. Николаева, J. Chem. Phys. 26, 1552 (1957).
15. А. Фрумкин, Z. Phys. Chem. (A) 164, 121 (1933).
16. А. Фрумкин, Z. Phys. 35, 792 (1926); Е. П. Андреева, ЖФХ 29, 699 (1955).
17. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, ЖФХ 13, 1105 (1939).
18. J. Heyrovsky, Disc. Faraday Soc. 1, 212 (1947).
19. J. Randles K. Somerton, Trans. Faraday Soc. 48, 937, 951 (1952).
20. R. Piontelli, C. r. 2-me Réunion CITCE, 1951.
21. А. П. Мартиросян и Т. А. Крюкова, ЖФХ 27, 851 (1953).
22. Л. И. Антропов, Усп. хим. 25, 1043 (1956).
23. W. Libby, J. Phys. Chem., 56, 863 (1952); H. Taube, H. Meyers, R. Rich, J. Am. Chem. Soc. 75, 4118 (1953); H. Taube, H. Meyers, J. Am. Chem. Soc. 76, 2103 (1954); H. Taube, E. L. King, J. Am. Chem. Soc. 76, 4053 (1954); R. Murman, H. Taube, F. Posey, J. Am. Chem. Soc. 79, 262 (1957); B. Zwolinski, R. Marcus, H. Eyring, Chem. Rev. 55, 157 (1955); M. Haissinsky, J. Chim. Phys. 48, 1 (1951).
24. J. Cobble, A. Adamson, J. Am. Chem. Soc. 72, 2276 (1950); R. Wolfgang, J. Am. Chem. Soc. 74, 6144 (1952).
25. H. Taube, Ann. Rev. Phys. Chem. 4, 290 (1953); R. Marcus, B. Zwolinski, H. Eyring, J. Phys. Chem. 58, 432 (1954).
26. А. Н. Фрумкин, Усп. хим. 24, 933 (1955).
27. Н. В. Николаева-Федорович и Б. Б. Дамаскин, Труды совещания по вопросам влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957; стр. 33; А. Н. Фрумкин, Труды 4-го совещания по электрохимии (в печати).
28. Л. А. Фокина, Дипломная работа, Хим. фак. МГУ, 1957.
29. J. Siekierski, Roczniki Chemii 30, 1083 (1956).
30. Н. В. Николаева-Федорович и Б. Б. Дамаскин, Труды 4-го совещания по электрохимии (в печати).
31. J. Žežula, Chem. Listy 47, 492, 1303 (1953).
32. P. Herasymenko, Ĭ. Slendyk, Z. Phys. Chem. (A) 149, 123 (1930)

33. Н. А. Изгарышев и Х. Н. Равикович, ЖРФХО, часть хим. 62, 255 (1930).
34. Р. М. Васенин и С. В. Горбачев, ЖФХ 28, 2156 (1954).
35. M. Gouy, Ann. Chim. et Phys. 29, 145 (1903).
36. D. C. Grahame, J. Electrochem. Soc. 98, 343 (1951); D. C. Grahame, E. M. Coffin, J. L. Gummings, M. A. Poth, J. Am. Chem. Soc. 74, 1207 (1951); D. C. Grahame, C. r. 3-me Réunion CITCE, Milano, стр. 336.
37. А. Н. Фрумкин и Н. В. Николаева-Федорович. Вестник МГУ, серия физ.-мат. и хим. наук (в печати).
38. В. И. Зыков и С. И. Жданов, ЖФХ (в печати).
39. А. Н. Фрумкин, Б. Б. Дамаскин и Н. В. Николаева-Федорович, ДАН 115, 751 (1957).
40. А. Н. Фрумкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 402.
41. J. Sheppard, A. Wahl, J. Am. Chem. Soc. 79, 1020 (1957).
42. V. La Mer, M. Kamner, J. Am. Chem. Soc. 57, 2662 (1935).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 12

И. Л. КНУНЯНЦ и А. В. ФОКИН

НИТРОВАНИЕ ФТОРОЛЕФИНОВ ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

Доклад на сессии Отделения химических наук Академии наук СССР 30 октября 1957 г.

Широко разработанные реакции нитрования ароматических, парафиновых предельных и непредельных углеводородов для фторорганических соединений оставались практически неисследованными. Предпринятое нами изучение нитрования фторолефинов окислами азота дало возможность установить различие в реакционной способности отдельных фторолефинов и привело к синтезу ряда ранее неизвестных фторорганических веществ, в том числе β-нитроперфторалкилнитритов, химия которых оказалась своеобразной и интересной.

Известно, что фторолефины, так же как и обычные олефины, несущие электроотрицательные заместители, например, акриловая кислота, акролеин, нитроэтилен и др., легко присоединяют нуклеофильные реагенты — аммиак, меркаптаны, бисульфит натрия, которые не присоединяются в тех же условиях к изолированной кратной связи олефинов.

Большинство реакций фторолефинов с нуклеофильными реагентами носит ионный характер и начальной ступенью их следует считать атаку анионом. Подобный взгляд подтверждается почти во всех случаях необходимостью щелочного катализа при реакциях присоединения к фторолефинам веществ с нерезко выраженными нуклеофильными свойствами [1—4].

В противоположность гладкому взаимодействию перфторолефинов с нуклеофильными реагентами, легкость присоединения которых возрастает с повышением полярности двойной связи, взаимодействие их с электрофильными веществами осуществляется в несравненно более жестких условиях. Многочисленные реакции фторолефинов с электрофильными реагентами затруднены и протекают лишь в условиях свободно-радикальной реакции.

Реакции фторолефинов с галоидами, галоидоводородными кислотами, и, в особенности, с перфторйодалканами, реакции полимеризации и другие протекают по радикальному механизму и требуют подвода энергии для гомолитического расщепления реагентов и преодоления энергетического барьера в виде тепла, света либо каталитически действующих добавок, например перекисных соединений или других инициаторов радикальных процессов. Эти особенности фторолефинов, по-видимому, связаны с электронным истощением π-связи во фторолефинах, вызываемым специфической электроотрицательностью фтора. В соответствии с этим с легко радикализирующимися агентами и с радикалоподобными молекулами перфторолефины должны реагировать сравнительно гладко. В этом свете особый интерес приобретает вопрос об отношении перфторолефинов к двуокиси азота.

В 1949 г. Коффман с сотрудниками, а в 1953 г. Хасцельдин [5—7] сообщили, что при взаимодействии тетрафторэтилена и хлортрифторэтилена с двуокисью азота образуются только динитроалканы; реакции с другими

фторолефинами ими не исследовались. Исследуя нитрование перфторолефинов двуокисью азота, мы установили, что эта реакция в значительной степени зависит от строения и особенностей вовлекаемого в реакцию фторолефина и помимо динитросоединений приводит к образованию новых интересных веществ.

Двуокись азота в газовой фазе и в среде неполярных или малополярных растворителей диссоциирует с образованием радикалоподобных частиц NO_2. Радикальный характер частицы NO_2 подтверждается ее парамагнитностью, линейчатым спектром поглощения, окраской и легкостью взаимодействия с частицами, несущими неспаренный электрон. Мономер двуокиси азота представляет частицу с семнадцатью валентными электронами. Неспаренный электрон может находиться как у атома азота, так и у одного из атомов кислорода, поэтому при нитровании логично было ожидать присоединения по месту двойной связи не только частиц NO_2, но и частиц ONO, ведущего к образованию нитроперфторалкилнитритов. С формальной точки зрения можно ожидать также присоединения двух нитритных групп с образованием нитритов — перфтордиалканолов-1, 2.

Нами было показано, что тетрафторэтилен с двуокисью азота в замкнутом объеме реагирует взрывообразно [8—9]. Контролируемую реакцию удается осуществить в среде инертных малополярных растворителей, в качестве которых использовался четыреххлористый углерод, дихлортетрафторэтан и др. При этом в качестве основных продуктов реакции с выходом более 80% образуется смесь 1,2-динитротетрафторэтана и β-нитротетрафторэтилнитрита. Кроме того, в небольших количествах образуется смесь высококипящих продуктов теломеризации тетрафторэтилена, инициируемой частицами двуокиси азота

$$CF_2=CF_2+N_2O_4\rightarrow\begin{cases}O_2NCF_2-CF_2-ONO\\O_2NCF_2-CF_2-NO_2\\O_2N(CF_2)_nNO_2\\NO_2CF_2-CF_2-N=O.\end{cases}$$

Динитросоединение и нитронитрит получались примерно в равных количествах. При взаимодействии тетрафторэтилена с двуокисью азота в газовой фазе при нормальном давлении и температуре ~ 100° наряду с 1,2-динитротетрафторэтаном и β-нитротетрафторэтилнитритом был получен также 1,2-нитронитрозотетрафторэтан.

Метод нитрования двуокисью азота удалось распространить на другие перфторолефины [8]. При этом оказалось, что при нитровании перфторпропилена и перфторизобутилена реакция требует применения более жестких условий (отсутствие растворителей и повышенная температура). Перфторопропилен с хорошим выходом нитруется при 90—100°, а перфторизобутилен — при 160—180°. При нитровании перфторпропилена в этих условиях в качестве почти единственного продукта образуется β-нитроперфторпропилнитрит (выход более 90%) и лишь незначительное количество 1,2-динитроперфторпропана, однако при повышении температуры до 150° выход 1,2-динитроперфторпропана увеличивается с 5 до 15—20%.

В случае перфторизобутилена основными продуктами реакции являются 1,2-динитроперфторизобутан и β-нитроперфторизобутилнитрит (в равных количествах)

$$(CF_3)_2C(NO_2)-CF_2NO_2 \qquad (CF_3)_2C(NO_2)-CF_2ONO$$

Нитрование перфторциклобутена двуокисью азота удается осуществить в сравнительно узком температурном интервале. Ниже 130—140°

реакция не идет, а выше 170° реакционная смесь взрывается. В результате реакции образуется 1,2-динитроперфторциклобутан и фторангидрид перфторянтарной кислоты.

Таблица 1

Формула вещества	Т. кип. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено в %		Вычислено в %	
				F	N	F	N
$O_2NCF_2 - CF_2NO_2$	57—58	1,622	1,3249	39,4	14,2	39,6	14,6
$O_2NCF_2 - CF_2 - ONO$	17	1,5310	1,3002	39,6	14,9	39,6	14,6
$CF_3 - CF(NO_2) - CF_2NO_2$	76	1,6313	1,3141	37,4	10,9	37,1	11,5
$CF_3 - CF(NO_2)CF_2 - ONO$	57	1,637	1,3276	47,0	11,5	45,9	11,0
$(CF_3)_2C(NO_2)CF_2 - NO_2$	92	1,660	1,3212	52,0	—	52,1	—
$(CF_3)_2C(NO_2)CF_2 - ONO$	48	1,598	1,2870	52,0	—	52,1	—
$\overline{CF_2 - CF(NO_2)CF(NO_2)CF_2}$ (цикл)	62/100	1,7721	1,3640	44,5	10,2	45,3	11,0

Таким образом было показано, что перфторолефины — тетрафторэтилен, перфторпропилен, перфторциклобутен и перфторизобутилен — взаимодействуют с двуокисью азота с различной степенью легкости с образованием 1,2-динитроперфторалканов и нитритов нитроперфторалканолов (β-нитроперфторалкилнитритов).

Скорость взаимодействия с нуклеофильными соединениями (спиртами, тиолами и др.) дает возможность расположить фторолефины в ряд, где тетрафторэтилен является наименее реакционноспособным реагентом.

$$CF_2 = CF_2 < CF_3 - CF = CF_2 < (CF_3)_2C = CF_2$$

Как известно, тетрафторэтилен реагирует со спиртами и меркаптанами при нагревании выше 100° и в присутствии щелочных катализаторов; эти же реакции в случае перфторизобутилена идут гладко на холоду и без катализаторов. При взаимодействии перфторолефинов с электрофильной молекулой двуокиси азота, как и следовало ожидать, взаимоотношения оказались иными. Наиболее активным реагентом по отношению к N_2O_4 оказался тетрафторэтилен. При переходе от тетрафторэтилена к перфторпропилену и перфторизобутилену реакция нитрования резко затрудняется. По реакционной способности с двуокисью азота перфторолефины располагаются в следующий ряд:

$$CF_2 = CF_2 > CF_3 - CF = CF_2 > \overline{CF_2 - CF = CF - CF_2} > (CF_3)_2C = CF_2$$

Таким образом, реакционная способность перфторолефинов с двуокисью азота находится в соответствии с другими изученными примерами свободно-радикального присоединения электрофильных реагентов [10].

Условия, при которых осуществляется реакция нитрования и характер получающихся продуктов, свидетельствуют о радикальном механизме реакции. Доказательством этого служат следующие факты: осуществление реакции в среде неполярных растворителей, т. е. в условиях, благоприятствующих гомолитическим процессам; отсутствие ускорения реакции, а в некоторых случаях снижение конверсии и выхода продуктов нитрования при введении в реакционную смесь сильных кислот; теломеризация фтороле-

финов, наблюдаемая при реакции нитрования, инициируемая радикальными частицами двуокиси азота; возможность нитрования фторолефинов в газовой фазе при повышенной температуре с образованием нитронитритов, динитро- и нитрозосоединений; возникновение цепной реакции в некоторых случаях в отсутствие растворителей, приводящей к многочисленным случаям взрыва, и др.

Применение растворителей, благоприятствующих течению ионных реакций, например нитробензола, не приводило к изменению состава продуктов реакции. При добавлении в реакционную смесь сильных кислот, азотной, серной и фтористоводородной, в присутствии которых N_2O_4 диссоциирует на нитрозил катион NO^+- и нитрат анион $O-N{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle O}{\lessgtr}}}$, также обнаружены лишь продукты присоединения частиц, возникающих при гомолитической диссоциации N_2O_4: динитроперфторэтан и β-нитротетрафторэтилнитрит, а не нитрозотетрафторэтилнитрат, образование которого характеризовало бы ионный процесс.

Образование свободных радикалов при действии двуокиси азота на перфторолефины было нами доказано экспериментально. Доказательства основывались на вовлечении образующихся в процессе нитротетрафторэтильных групп в специфичные для свободных радикалов реакции с третьим компонентом, не взаимодействующим самостоятельно с исходными олефинами. При пропускании через стеклянную или никелевую трубку реакционной смеси, состоящей из равных объемов тетрафторэтилена, двуокиси и окиси азота при температуре 100—130°, наряду с продуктами присоединения N_2O_4, динитротетрафторэтаном и β-нитротетрафторэтилнитритом, образуется 1,2-нитронитрозотетрафторэтан ($NO_2 - CF_2 - CF_2 - NO$).

Взаимодействие тетрафторэтилена с окисью азота в присутствии NO_2 происходит за счет рекомбинации промежуточного нитротетрафторэтильного радикала и частицы NO, несущей скрыто-радикальные функции. Вместе с тем факт образования в результате этой реакции нитронитрозоперфторалкана и отсутствие в продуктах реакции соответствующего нитрозонитрита подтверждает предположение о том, что первоначальным актом реакции является атака двойной связи фторолефина частицей NO_2, а не ONO. Образование нитрозосоединения в этой реакции показывает, что обе молекулы NO_2 присоединяются неодноактно, так как в противном случае образование смешанных нитрозопродуктов было бы невозможно.

Реакция перфторолефинов с двуокисью азота в газовой фазе или в неполярном растворителе осуществляется за счет взаимодействия электронов π-связи с радикалоподобной частицей мономера двуокиси азота

$$CF_2 = CF_2 \xrightarrow{NO_2} O_2NCF_2 - \dot{C}F_2.$$

Возникший нитроперфторалкильный радикал взаимодействует с частицами NO_2 либо с молекулами N_2O_4, если в условиях реакции возможно их присутствие

$$R-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CF}}-\dot{C}F_2 + NO_2 \rightarrow \begin{cases} R-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CF}}-CF_2-NO_2 \\ R-\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CF}}-CF_2-ONO \end{cases}$$

$$\xrightarrow{N_2O_4} R-CF(NO_2)-CF_2NO_2 + NO_2$$

При этом частица двуокиси азота может присоединяться к атому углерода с образованием C — N- и C — O-связей, завершая образование молекулы 1,2-динитроперфторалкана или β-нитроперфторалкилнитрита. Вторая ступень реакции, таким образом, представляет рекомбинацию

промежуточного радикала с радикалами NO_2, ONO и в некоторых случаях NO. Процесс рекомбинации происходит быстро и не требует заметной активации. Кинетика реакции определяется скоростью первичной ступени реакции.

Каждый из двух теоретически возможных радикалов А и В,

$$\text{А}\quad \begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{F}-\text{C}-\text{NO}_2 \\ | \\ \text{F}-\text{C}. \\ | \\ \text{F} \end{array} \qquad\qquad \text{В}\quad \begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{F}-\text{C}-\text{ONO} \\ | \\ \text{F}-\text{C}. \\ | \\ \text{F} \end{array}$$

которые могут образоваться в начальной стадии реакции, может стабилизироваться присоединением одной из радикальных частиц ONO или NO; в результате этого присоединения могут быть получены следующие соединения:

$$\text{А}\quad \begin{array}{c} \text{F}_2-\text{C}-\text{NO}_2 \\ | \\ \text{F}_2-\text{C}-\text{NO}_2 \\ (1) \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{F}_2\text{C}-\text{NO}_2 \\ | \\ \text{F}_2\text{C}-\text{ONO} \\ (2) \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{F}_2\text{C}-\text{NO}_2 \\ | \\ \text{F}_2\text{C}-\text{NO} \\ (3) \end{array}$$

$$\text{Б}\quad \begin{array}{c} \text{F}_2\text{C}-\text{ONO} \\ | \\ \text{F}_2\text{C}-\text{NO}_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{F}_2\text{C}-\text{ONO} \\ | \\ \text{F}_2\text{C}-\text{ONO} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{F}_2\text{C}-\text{ONO} \\ | \\ \text{F}_2\text{C}-\text{NO} \end{array}$$

При всех изученных способах взаимодействия тетрафторэтилена с двуокисью азота никогда не наблюдалось образования соединений (2) и (3) ряда Б, в то время как присоединение по типу А приводит к образованию всех веществ А (1, 2, 3), которые были нами выделены и исследованы.

Получение в различных условиях из тетрафторэтилена 1,2-динитротетрафторэтана, β-нитротетрафторэтилнитрита и 1,2-нитронитрозотетрафторэтана свидетельствует о том, что первичным актом является атака частицей NO_2. Отсутствие динитритов при нитровании различных перфторолефинов служит также указанием на аналогичный характер первичного акта в этих реакциях.

Образование продуктов с высоким молекулярным весом при нитровании тетрафторэтилена, вероятно, протекает по схеме неразветвленной цепной реакции

$$\text{CF}_2=\text{CF}_2+\cdot\text{NO}_2\rightarrow \begin{array}{c} \text{F}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{F}_2 \\ | \\ \text{NO}_2 \end{array} \xrightarrow{n(\text{CF}_2=\text{CF}_2)}$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} \text{F}_2\text{C}-\dot{\text{C}}\text{F}(\text{CF}_2-\text{CF}_2)\,n \\ | \\ \text{NO}_2 \end{array} \xrightarrow[\cdot\text{ONO}]{\text{NO}_2} \begin{array}{c} \text{CF}_2-\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\,\text{NO}_2 \\ | \\ \text{NO}_2 \end{array}$$

или

$$\begin{array}{c} \text{CF}_2-\text{CF}_2\,(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n\,\text{ONO} \\ | \\ \text{NO}_2 \end{array}$$

Вследствие высокой прочности фторуглеродной связи и повышенной стабильности соединений, содержащих несколько атомов фтора у атома углерода, продукты нитрования фторолефинов не изменяются в сфере реакции и при отсутствии влаги легко могут быть выделены. Так, β-нитроперфторалкилнитриты в отличие от их углеводородных аналогов оказались вполне устойчивыми веществами.

β-Нитроперфторалкилнитриты образуются не только в жидкой, но и в газовой фазе. Так, например, β-нитроперфторэтилнитрит образуется при нитровании в газовой фазе при температуре ~ 100—$140°$, β-нитроперфторпропилнитрит $\sim 200°$.

Нами показано, что деструкция β-нитроперфторэтил- и β-нитроперфторпропилнитритов начинается при температуре только выше 250°. Прочность этих веществ может быть объяснена невозможностью их внутримолекулярного окисления, свойственного незамещенным нитритам.

В случае несимметрично построенных перфторолефинов, например перфторпропилена, имеются две возможности присоединения двуокиси азота с образованием нитроперфторпропилнитрита (I) и (II)

$$\underset{\text{(I)}}{CF_3-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CF}-CF_2-ONO} \qquad \underset{\text{(II)}}{CF_3-\underset{\underset{ONO}{|}}{CF}-CF_2NO_2}$$

Нитроперфторпропилнитрит, имеющий строение (I), при взаимодействии с водой мог привести к образованию α-нитроперфторпропионовой кислоты (III), а при строении (II) в результате гидролиза следовало ожидать образования перфторнитроацетона (IV)

$$\underset{\text{(III)}}{CF_3-\underset{\underset{NO_2}{|}}{CF}-COOH} \qquad \underset{\text{(IV)}}{CF_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CF_2-NO_2}$$

Образование α-нитроперфторпропионовой кислоты в качестве единственного продукта гидролиза нитроперфторпропилнитрита явилось подтверждением порядка присоединения нитро- и нитритной групп к перфторпропилену; нитрогруппа присоединяется к центральному атому углерода, содержащему наименьшее количество атомов фтора. Как и следовало ожидать, порядок присоединения к перфторпропилену оказался обратным по сравнению с присоединением к незамещенному пропилену. Перфторизобутилен является наиболее полярным фторолефином, реагирующим на холоду со спиртами, аминами и другими нуклеофильными реагентами. Химические особенности перфторизобутилена находят отражение и в реакции с электрофильными реагентами, трудность которых описана на примере брома и йода. Радикальная реакция присоединения двуокиси азота к этому олефину также затрудняется.

Реакция нитрования перфторизобутилена осуществляется без участия растворителей и с хорошим выходом протекает только при 170—180°. В результате реакции образуются два основных продукта: 1,2-динитроперфторизобутан и β-нитроперфторизобутилнитрит, примерно в равных количествах с общим выходом ~90%.

Порядок присоединения нитро- и нитритных групп в этом случае установлен также превращением полученного нитроперфторизобутилнитрита в α-нитроперфторизомасляную кислоту и ее производные

$$(CF_3)_2\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}-CF_2-ONO \xrightarrow{H_2O} (CF_3)_2\underset{\underset{NO_2}{|}}{C}-COOH$$

Как и в случае перфторпропилена в β-нитроперфторпропилнитрите нитрогруппа оказалась связанной с наименее фторированным атомом углерода.

Известно, что взаимодействие двуокиси азота с обычными олефинами при 0° в присутствии кислорода и растворителей приводит к образованию вицинальных динитроалканов и нитроалкалнитритов, легко превращающихся вследствие окисления в нитраты [11—13]. В этих реак-

циях с несимметричными олефинами наблюдается специфическая ориентация частиц мономера двуокиси азота, проявляющаяся в образовании нитронитритов, в которых нитрогруппа всегда связана с атомом углерода, обладающим наибольшей электронной плотностью. При исследовании продуктов нитрования несимметричных фторолефинов нами показано, что в β-нитроперфторалкилнитритах нитрогруппа NO_2 присоединяется к наименее фторированному атому углерода в месте наибольшей электронной плотности. В случае присоединения NO_2 и ONO к незамещенному пропилену или изобутилену первичным актом реакции является присоединение NO_2 в месте наибольшей электронной плотности. Образующийся радикал (1) благодаря сопряжению неспаренного электрона с электронами пяти C — H-связей более стабилен по сравнению с радикалом (2), в котором неспаренный электрон находится в сопряжении только с одной C — H-связью

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & & & H & \\ & & | & & & & | & \\ H & - & C & - & \dot{C}H & - & C & - NO_2 \\ & & | & & & & | & \\ & & H & & & & H & \end{array} \qquad (1)$$

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & H \\ & & | & & | & & | \\ H & - & C & - & C & - & \dot{C} \\ & & | & & | & & | \\ & & H & & NO_2 & & H \end{array} \qquad (2) \qquad (2)$$

Естественно, что в данном случае возникает радикал (1) и в результате дальнейших рекомбинаций с другими частицами образуются продукты присоединения типа:

$$H_3C - CH(X) - CH_2 - NO_2,$$
$$\text{где } X = NO_2,\ ONO,\ NO.$$

Перенесение представлений о сопряжении связей в обычных олефинах на перфторолефины требует обсуждения.

По-видимому, в случае перфторпропилена и перфторизобутилена, благодаря оттянутости в направлении к атомам фтора электронных пар, образующих C — F-связи, сопряжение свободного электрона с электронами этих σ-связей в β-положении реализуется труднее. В перфторолефинах

$$\begin{array}{ccccccc} & H & & & & H & \\ & \ddot{} & & & & \ddot{} & \\ H : & C & - & \dot{C} & - & C & - NO_2 \\ & \ddot{} & & \ddot{} & & \ddot{} & \\ & H & & H & & H & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccccc} & F & & & & F & \\ & | & & & & \ddot{} & \\ F : & C & - & \dot{C} & - & C & - NO_2 \\ & \ddot{} & & \ddot{} & & \ddot{} & \\ & F & & F & & F & \end{array}$$

благодаря близости ковалентных радиусов фтора и углерода максимальное сопряжение неспаренного электрона в промежуточно образующемся радикале создается в дифторметиленовой группе — CF_2, которую в этом случае можно рассматривать, по-видимому, как пятиэлектронную систему. В результате этого своеобразного сопряжения из двух радикалов, образование которых вероятно во время атаки несимметричных перфторолефинов частицей двуокиси азота, наиболее стабильным оказывается радикал (1), а не радикал (2), в котором возможность этого сопряжения меньше

$$\begin{array}{ccccccc} & F & & NO_2 & & F \\ & | & & | & & | \\ F - & C & - & C & - & \dot{C} \\ & | & & | & & | \\ & F & & F & & F \end{array} \quad (1) \qquad \begin{array}{ccccccc} & F & & & & F & \\ & | & & & & | & \\ F - & C & - & \dot{C} & - & C & - NO_2 \\ & | & & | & & | & \\ & F & & F & & F & \end{array} \quad (2)$$

Сопряжение свободного электрона в промежуточном радикале (II), возникающем при взаимодействии NO_2 с перфторизобутиленом сильно затруднено, в то же время оно хорошо реализуется и в радикале (I)

$$\underset{CF_3}{\overset{CF_3}{>}}C{=}\underset{F}{\overset{F}{|}}\dot{C}\quad(1a)\qquad \underset{CF_3}{\overset{CF_3}{>}}\dot{C}-\underset{F}{\overset{F}{|}}C-NO_2\quad(2a)$$

(в формуле (1a) у первого атома C — группа NO_2)

Вместе с тем в перфторпропилене и в перфторизобутилене в результате эффекта сопряжения атомов фтора трифторметильных групп создается противоположная поляризация по сравнению с соответствующими незамещенными олефинами. Молекула двуокиси азота являясь электрофильным

$$F_3\overset{\sigma+}{C}-\overset{\sigma-}{CF}=\overset{\sigma+}{CF_2}$$

$$H_3\overset{\sigma-}{C}-\overset{\sigma+}{CH}=\overset{\sigma-}{CH_2}$$

$$(\overset{\delta+}{CF_3})_2\overset{\delta-}{C}=\overset{\delta+}{CF_2}$$

агентом, обладающим дипольным моментом, величина которого в зависимости от температуры изменяется от 0,3 до 0,58 D [14], стремится присоединиться по месту двойной связи к атому углерода с наибольшей электронной плотностью. В результате такого присоединения должны образоваться промежуточные радикалы типа (I). В данном случае присоединение двуокиси азота к перфторпропилену, к фторметиновой группе и к перфторизобутилену, к атому углерода, не связанному с фтором, диктуется, с одной стороны, наибольшей стабильностью промежуточно образующихся радикалов и, с другой, — электрофильностью частицы двуокиси азота и полярностью перфторолефинов.

Исследование нитрования хлорфторолефинов, осуществленное на примерах хлортрифторэтилена, симметричного и несимметричного дифтордихлорэтиленов, позволило отметить некоторое своеобразие этой реакции по сравнению с соответствующей реакцией сполна фторированных олефинов.

При нитровании хлорфторолефинов двуокисью азота образуются прочные динитросоединения и соответствующие нитронитриты, которые гораздо менее прочны, нежели β-нитроперфторалкилнитриты. Прочность связи RO — NO в образующихся нитритах оказывается недостаточной для выделения их в индивидуальном состоянии. Отрыв частицы NO от молекулы нитронитрита приводит к образованию алкоксирадикала, например $NO_2CF_2CCl_2O$, который стабилизируется с выделением атомарного хлора

$$NO_2CF_2\dot{C}Cl_2O \rightarrow NO_2CF-C\overset{O}{\underset{Cl}{\lessgtr}} + \dot{C}l$$

Частицы NO и атомарный хлор рекомбинируют в молекулу хлористого нитрозила, который затем взаимодействует с исходным фторхлоролефином, образуя продукты хлорирования, нитрозирования и нитрования.

Присоединение двуокиси азота к трифторхлорэтилену гладко протекает в среде тетрахлорэтана и других растворителей при комнатной температуре (в отсутствие растворителей реакция взрывообразна). Из реакционной смеси выделены: 1,2-динитрохлортрифторэтан, 1,2-дихлор-1,2,2-трифторнитрозоэтан, 1,2-дихлор-1,2,2-трифторэтан, фторангидрид нитродифторуксусной кислоты и высококипящие продукты теломеризации.

$$CF_2=CFCl+N_2O_4 \begin{cases} \nearrow NO_2CF_2-CFClNO_2 \\ \searrow [NO_2CF_2-CFClONO] \rightarrow NO_2CF_2-C(=O)F + ClNO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow NO_2CF_2COOH \end{cases}$$

$$ClNO + ClCF=CF_2 \rightarrow \begin{array}{l} CF_2Cl-CFClNO \\ CF_2Cl-CFClNO_2 \\ CF_2Cl-CFCl_2 \end{array}$$

Как уже было сказано выше, β-нитроперфторалкилнитриты являются соединениями устойчивыми. Если обычно нитроалкилнитриты при взаимодействии с водой или спиртами превращаются в нитроспирты, то нитроперфторалкилнитриты при обработке этими же реагентами подвергаются более сложным изменениям, связанным с наличием в молекуле атомов фтора. β-Нитроперфторалкилнитриты при гидролизе превращаются в α-нитроперфторкарбоновые кислоты, которые представляют собой более прочные соединения по сравнению с обычными α-нитрокислотами и не декарбоксилируются даже во время перегонки при обычном давлении; так, например, путем многократной перегонки удается получить безводную нитродифторуксусную кислоту, которая представляет собой прозрачные, расплывающиеся на воздухе бесцветные кристаллы с т. пл. 37° [9].

Легкость декарбоксилирования нитроуксусной кислоты является, по-видимому, результатом фиксации протона атомом кислорода нитрогруппы, электронная плотность которого значительно увеличивается благодаря явлению сопряжения. Это явление сопряжения, естественно, почти не имеет места в случае дифторнитроуксусной кислоты, из-за электроностягивающего эффекта атомов фтора, чем и объясняется стабильность α-нитроперфторкарбоновых кислот.

$$O_2N-CH_2-C(=O)O^- \quad (I) \qquad O_2N-CF_2-C(=O)O^-\ H^+ \quad (II)$$

$$^-O(O=)N=CH_2 + CO_2$$

При гидролизе β-нитроперфторпропилнитрита β-нитрофторизобутилнитрита рассчитанным количеством воды получены соответственно α-нитроперфторпропионовая и α-нитроперфторизомасляная кислоты. Эти кислоты оказались также стабильными соединениями (легко перегоняются при обычном давлении).

При помощи обычной реакции этерификации α-нитроперфторпропионовая кислота была превращена в ряд сложных эфиров. Эти эфиры могут быть омылены с выделением исходной α-нитроперфторпропионовой кислоты. Сложные эфиры дифторнитроуксусной кислоты также легко получаются действием спиртов на ее ангидрид или галоидангидриды. Наиболее удобным способом получения сложных эфиров α-нитроперфторкарбоновых кислот оказалась непосредственная реакция между β-нитроперфторэтилнитритом и спиртами. На примере этой реакции был показан новый способ получения сложных эфиров перфторнитрокарбоновых кислот, который затем был распространен на другие нитроперфторалкилнитриты.

В незамещенных алкилнитритах наиболее лабильной связью является связь RO — NO[15]. Энергия, необходимая для разрыва этой связи, примерно на 20 *ккал/мол* меньше энергии разрыва связей R — ONO или $R-NO_2$ [13].

R	D (R — NO_2) в ккал/мол	D (R — ONO) в ккал/мол	D (RO — NO) в ккал/мол
Метил	53,7	56,2	38,9
Этил	56,1	57,8	38,4
н. Пропил	59,7	61,0	39,6
н. Бутил	61,0	—	37

Возможность получения β-нитроперфторалкилнитритов в газовой фазе при повышенной температуре, показанная в данной работе, говорит о сравнительно большей прочности связи O_2NRO — NO в этих соединениях. Однако, как и в алкилнитритах, эта связь по сравнению с другими (R — ONO или R — NO_2) в молекуле нитрита остается наиболее слабой. Этот факт подтверждается тем, что в масс-спектре нитроперфторэтилнитрита ион NO с массовым числом 30 является максимальным.

Гетеролитическая диссоциация нитротетрафторэтилнитрита может осуществляться с образованием нитрозил-катиона. В соответствии с этим гидролиз нитрита, протекающий быстро с самопроизвольным выделением тепла, может быть представлен рядом последующих реакций, включающих в себя первоначальное отщепление частицы NO^+.

$$O_2N - CF_2 - CF_2 - O - N = O + HOH \rightarrow [O_2N - CF_2 - CF_2 - OH] + HONO$$

$$O_2NCF_2CF_2OH \rightarrow NO_2CF_2 - C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow F \end{smallmatrix} + HF$$

$$O_2NCF_2COF \xrightarrow{HOH} O_2NCF_2COOH + HF$$

Аналогичным образом протекает образование эфиров при взаимодействии β-нитроперфторалкилнитритов со спиртами

$$O_2NCF_2CF_2ONO + ROH \rightarrow O_2NCF_2CF_2OH + RONO$$

$$O_2NCF_2CF_2OH \rightarrow O_2NCF_2COF + HF \xrightarrow{ROH} O_2NCF_2COOR + HF.$$

Отношение β-нитротетрафторэтилнитрита к кислотам близко примыкает к превращениям этого типа и является косвенным доказательством предложенного механизма реакции.

При взаимодействии с сильными кислотами, такими как серная или хлорсульфоновая, нитроперфторэтилнитрит количественно превращается во фторангидрид нитродифторуксусной кислоты. Реакция протекает также, как при гидролизе, с отрывом и последующим замещением частицы NO на водород кислоты

$$O_2NCF_2CF_2ONO + H_2SO_4 \rightarrow [O_2NCF_2CF_2OH] + NOOSO_3H$$

$$[O_2NCF_2CF_2OH] \downarrow O_2NCF_2 - C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow F \end{smallmatrix}$$

Образовавшийся β-нитротетрафторэтиловый спирт с выделением фтористого водорода самопроизвольно превращается во фторангидрид нитродифторуксусной кислоты. Реакция приводит только к получению фторангидрида, так как в реакционной среде отсутствуют необходимые элементы для гидролиза в дифторнитроуксусную кислоту. С более слабыми кислотами образование фторангидрида из нитронитритов идет с меньшим выходом; с уксусной кислотой эта реакция не имеет места.

Естественно, что пиролиз β-нитроперфторалкилнитритов осуществляется по гомолитическому механизму. В результате нагревания паров нитро-

нитрита при 250° происходит разрыв наиболее слабой связи с образованием радикалов NO и $O_2NCF_2CF_2O$

$$O_2NCF_2CF_2O - NO \xrightarrow[Q]{} O_2NCF_2CF_2O^{\cdot} + NO$$

Радикал $O_2NCF_2CF_2O$ может, выделив карбонил фторид, превратиться в другой радикал, как это происходит при фотоокислении перфторуглеродов, либо стабилизироваться при помощи выделения атома фтора, который, соединяясь с NO, образует фтористый нитрозил. В результате стабилизации радикал $O_2NCF_2CF_2O$ превращается во фторангидрид дифторнитроуксусной кислоты.

$$O_2N-CF_2-C(=O)F$$

В условиях пиролиза происходит дальнейшая деструкция образовавшегося фторангидрида. В этом случае мыслимы два механизма: непосредственный отрыв частиц фтористого нитрозила либо отрыв

$$O_2N-CF_2-C(=O)F \rightarrow FNO + F-C(=O)-C(=O)-F$$

групп NO_2 и ряд последующих реакций, приводящих к получению оксалилфторида путем расщепления образовавшегося нитрита.

Определение констант диссоциации по методу измерения электропроводности растворов показало, что дифторнитроуксусная кислота является более сильной кислотой, чем трифторуксусная:

$$K_c NO_2CF_2COOH = 97\,000 \cdot 10^{-5}; \quad K_c CF_3COOH = 50\,000 \cdot 10^{-5}$$
$$K_c CCl_3COOH = 21\,000 \cdot 10^{-5}; \quad K_c CH_3COOH = 1{,}8 \cdot 10^{-5}.$$

Таким образом, замена атома фтора на нитрогруппу почти вдвое увеличивает способность кислоты к ионизации. Константа диссоциации нитроперфторпропионовой кислоты $K_c = 1875 \cdot 10^{-5}$.

Рассмотрение реакций нитрования фторолефинов и незамещенных олефинов двуокисью азота приводит к убеждению о сходстве в химическом характере этих реакций. Обе реакции в неполярных растворителях и в газовой фазе протекают по радикальному механизму. Это подтверждается условиями, в которых осуществляются эти процессы, и образованием ряда основных и побочных продуктов реакции, которые удается выделить при нитровании фторолефинов. Аналогичные продукты при нитровании незамещенных олефинов подвергаются деструкции и изомеризации (алкилнитриты в газовой фазе и нитроалкилнитрозосоединения).

Образование нитронитратов при нитровании олефинов обычно объясняют окислением первоначально образующихся нитронитритов. Материалы, полученные при изучении нитрования φ-олефинов, допускают возможность другого механизма окисления нитронитритов, состоящего в распаде нитронитритов на алкоксирадикалы и окись азота с последующей рекомбинацией алкоксирадикалов с частицей NO_2.

$$R-O-NO \rightarrow RO^{\cdot} + NO$$
$$RO^{\cdot} + NO_2 \rightarrow RONO_2$$

Прямое окисление нитронитритов газообразным кислородом, как это показано нами на примерах окисления β-нитроперфторпропил и β-нитроперфторизобутилнитритов, представляет трудно осуществимую и энергети-

Таблица 2

Формула вещества	Т. кип. в °С (р в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено в %		Вычислено в %	
				F	N	F	N
O_2NCF_2-COOH	80 (31)	1,438	1,3670	22,9	8,5	21,5	7,9
$CF_3-CF(NO_2)COOH$	119	1,638	1,3560	39,8	7,3	39,2	7,5
$(CF_3)_2C(NO_2)-COOH$	151 (40)	—	—	42,5	—	40,5	—
$CF_3CF(NO_2)CF_2ONO_2$	72—73	1,673	1,3130	43,2	10,5	44,2	10,8
$O_2N-CF(CF_3)-CONH_2$	154 (11)	—	—	39,5	14,3	40	14,7
$CF_3-CF(NO_2)-COOC_2H_5$	117,5	1,412	1,3470	33,9	6,0	34,6	6,4
$O_2NCF_2-COOCH_3$	53 (100)	1,379	1,3567	23,8	9,7	24,5	9,0
O_2NCF_2-COCl	52	1,508	1,3581	24,3	8,7	23,8	8,8
$(O_2NCF_2CO)_2O$	63 (35)	1,582	1,3590	28,6	—	28,8	—
O_2NCF_2CN	27	1,401	1,3229	28,8	24,0	31,0	23,0
$(CF_3)_2C(NO_2)-COOC_3H_7$	134	1,441	1,3362	40,2	5,2	40,3	4,9
$CF_3CF(NO_2)COCl$	37	1.659	1,3502	37,0	6,31	36,3	6,68
$CF_3CF(NO_2)CON(C_2H_5)_2$	149	1,3[illegible]8	1,3715	31,1	11,2	30,9	11,3
$O_2N(CF_2)_4NO_2$	110 (18)	1,798	1,3410	50,4	8,5	51,8	9,6
$O_2NCF_2CF_2NO$	23—24	1,505*	1,290*	44,2	1583	44,3	15,9
O_2NCF_2COF	15	1,512**	1,302**	39,0	—	40,0	—
$CF_3-CF(NO_2)COF$	35	1,544	1,3133	49	7,69	49,2	7,27

* d_4^0, n_D^0, ** d_4^{14}, n_D^{14}.

чески невыгодную реакцию. Основная роль добавок кислорода при нитровании обычных олефинов, о которой упоминается в работах Леви и Скейфа [13], состоит, вероятно, в регенерации двуокиси азота из окиси азота

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 ,$$

$$NO_2CHR-CH_2O^{\cdot} + NO_2 \rightarrow O_2NCH_2-CHR-ONO_2.$$

Таким же образом можно представить себе и механизм образования нитратов при нитровании парафиновых углеводородов

$$RONO \rightarrow RO^{\cdot} + NO,$$

$$RO^{\cdot} + NO_2 \rightarrow RONO_2.$$

При нитровании парафиновых углеводородов в газовой фазе при повышенной температуре стабилизация алкоксильного радикала происходит также с выделением формальдегида. Образующийся новый радикал рекомбинирует с частицей NO_2, в результате чего получается нитросоединение с меньшим количеством атомов углерода, чем в исходном веществе

$$R-CH_2O^{\cdot} \rightarrow CH_2O + R^{\cdot}$$

$$R^{\cdot} + {}^{\cdot}NO_2 \rightarrow R'NO_2.$$

При газофазном нитровании олефинов, очевидно, можно ожидать также образования продуктов нитрования с меньшим количеством атомов углерода, чем в исходном олефине.

Одновременно алкоксирадикал может взаимодействовать с олефином, отрывая атом водорода и образуя спирт

$$O_2NCRO^{\cdot} + CHR=CH_2 \rightarrow O_2NCROH + {}^{\cdot}CR=CH_2.$$

В результате взаимодействия винильного радикала с NO_2 образуются продукты заместительного нитрования и нитроспирты. Вследствие высокой прочности связи C — F соударение нитроперфторалкильного радикала с исходным фторолефином не приводит к образованию продуктов заме-

стительного нитрования. Результаты настоящего исследования показывают, что важным фактором ориентации реагирующих компонентов в реакции нитрования фторолефинов являются стабильность промежуточных радикалов, а также полярность фторолефинов и радикалоподобной частицы NO_2. Представления о полярности радикалов, введенные впервые Уотерсом [14] и развитые затем в работах Караша [16], Вейса [17], Долгоплоска [18] и др. и изучение ее роли в радикальных процессах, несомненно заслуживают внимания и нуждаются в дальнейшей разработке.

Поступило
9.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц и А. В. Фокин, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 262.
2. И. Л. Кнунянц, А. М. Щекотихин и А. В. Фокин, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 282.
3. И. Л. Кнунянц и А. В. Фокин, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 705.
4. И. Л. Кнунянц и Э. Г. Быховская, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 852.
5. Coffman, J. Org. Chem. 14, 747 (1949).
6. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1953, 2075.
7. H. Hass, A. Whitaker, Ам. пат. № 2447504 (1948); C. A. 43, 3024 (1949).
8. И. Л. Кнунянц и А. В. Фокин, ДАН 111, 1035 (1956).
9. И. Л. Кнунянц и А. В. Фокин, ДАН 112, 67 (1957).
10. R. N. Hazceldine, J. E. Osborn, J. Chem. Soc. 1956, 61.
11. N. Levy, C. Scaife, J. Chem. Soc. 1946, 1093.
12. А. И. Титов и А. Барышникова, ДАН 91, 1099 (1953).
13. А. И. Титов, Усп. хим. 21, 883 (1952).
14. J. W. Williams, J. Am. Chem. Soc. 58, 197 (1936).
15. P. Grey, Trans. Faraday Soc. 51, 1363 (1955).
16. M. S. Kharash с сотр., J. Am. Chem. Soc. 64, 1621 (1942).
17. J. Weiss, Trans. Faraday Soc. 36, 856 (1940).
18. Б. А. Долгоплоск, Б. А. Ерусалимский, В. А. Кроль и Л. М. Романов, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 810.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 12

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Д. А. КОЧКИН и В. Л. ВИНОГРАДОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ

СООБЩЕНИЕ 3. ПОЛУЧЕНИЕ ВИНИЛАЛКИЛХЛОРСИЛАНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АЦЕТИЛЕНА С ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ХЛОРСИЛАНАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ

Исследование свойств непредельных кремнеорганических, в частности винильных $(CH_2=CH)_nSiR_{4-n}$ соединений, представляет определенный интерес ввиду склонности к реакциям полимеризации и присоединения различных веществ. Ранее нами была показана принципиальная возможность получения винилтрихлорсилана $CH_2=CHSiCl_3$ и дивинилдихлорсилана $(CH_2=CH)_2SiCl_2$ прямым синтезом, при пропускании хлористого винила над сплавом кремния и меди [1]. Несколько позже было описано получение винилметил $CH_3(CH_2=CH)-SiCl_2$ и винилэтилдихлорсиланов $C_2H_5(CH_2=CH)-SiCl_2$ взаимодействием ацетилена и соответствующих алкилдихлорсиланов в присутствии платины на угле, платины на окиси алюминия и палладия на окиси алюминия [2]. Имеется также единственное указание Бэркхарда и Крибля о возможности присоединения ацетилена к хлорсилану [3]. Недавно опубликованы патентные данные, указывающие также на возможность взаимодействия ацетилена с некоторыми водородсодержащими галоидсиланами с применением платины на диспергированном угле [4], но выходы, природа полученных соединений и условия синтеза автором не указываются. Нам казалось целесообразным детально изучить реакцию винилирования водородсодержащих алкилдигалоидсиланов. В настоящем сообщении описано, на примере взаимодействия метил- и этилдихлорсиланов с ацетиленом, получение винилалкилдихлорсиланов в различных условиях синтеза.

Наилучшими условиями винилирования является проведение реакции в присутствии палладия на окиси алюминия или углекислом кальции при температуре 130—170°. В качестве других катализаторов винилирования, кроме палладия, могут быть применены никель, эфират трехфтористого бора, платина на угле, окиси алюминия, углекислом кальции, силикагеле. В случае применения платинированного угля, рекомендуемого также и по патентным данным [1], синтез осуществляется с меньшим выходом. Винилирование в этом случае небезопасно ввиду присутствия в реакционной среде угля, который, как известно, разлагает ацетилен; это приводило в ряде наших синтезов к взрывам реакционной смеси.

Взаимодействие ацетилена с водородсодержащими хлорсиланами можно представить следующими уравнениями:

$$1.\quad \underset{\displaystyle H}{\overset{}{R\underset{|}{Si}X_2}} + CH\equiv CH \rightarrow \underset{\displaystyle CH=CH_2}{R\underset{|}{Si}X_2},\quad \text{где } X = \text{галоид}: Cl, Br, J, F$$

$$2.\quad RSiH_2X + 2CH\equiv CH \rightarrow R(CH_2=CH)_2SiX$$

$$3.\quad XSiH_3 + 3CH\equiv CH \rightarrow (CH_2=CH)_3SiX$$

$$4.\quad HSiX_3 + CH \equiv CH \rightarrow (CH_2 = CH)\,SiX_3$$

$$5.\quad SiH_2X_2 + 2CH \equiv CH \rightarrow (CH_2 = CH)_2\,SiX_2$$

или в общем виде

$$H_nSi(R)_{4-n} + nCH \equiv CH \rightarrow (CH_2 = CH)_nSi(R)_{4-n}$$

где R—алкил, арил, галоид, $n < 4$.

Таким образом, оказывается возможным получать различные кремнеорганические соединения с несколькими винильными группами. Наряду с указанными продуктами образуются различные теломерные соединения. Так, при винилировании метил-, этил- и этилвинилдихлорсиланов нами выделены метил- и этилбутадиенилдихлорсиланы $CH_3(Cl_2)SiCH{=}CH{-}CH{=}CH_2$, $C_2H_5(Cl_2)SiCH{=}CH{-}CH{=}CH_2$, диметилтетрахлор- и диэтилтетрахлордисилилэтаны $CH_3(Cl_2)SiCH_2CH_2Si(Cl_2)CH_3$ и $C_2H_5(Cl_2)SiCH_2CH_2Si(Cl_2)C_2H_5$, а также диметилтетрахлор- и диэтилтетрахлордисилилбутилены строения: $CH_3(Cl_2)SiCH_2CH_2CH{=}CHSi(Cl_2)CH_3$ и $C_2H_5(Cl_2)SiCH_2CH_2CH{=}CHSi(Cl_2)C_2H_5$. Образование этих теломерных продуктов можно представить следующими уравнениями:

$$6.\quad R\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}CH = CH_2 + H\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}R \rightarrow R\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}CH_2CH_2\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}R$$

$$7.\quad R\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}CH = CH_2 + CH \equiv CH \rightarrow R\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}CH = CH - CH = CH_2$$

$$8а)\quad R\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}CH = CH - CH = CH_2 + H\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}R \rightarrow R\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}CH_2CH_2CH = CH\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}R$$

или

$$8б)\quad R\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}CH = CH - CH = CH_2 + H\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}R \rightarrow R\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}CH_2\,CH = CHCH_2\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}R.$$

$$9.\quad R(Cl_2)\,SiCH_2CH_2CH = CHSi(Cl_2)R + CH \equiv CH \rightarrow$$
$$R(Cl_2)\,SiCH_2CH_2CH = C\,(SiCl_2R)CH = CH_2 \text{ и т. д.}$$

Структура этилбутадиенилдихлорсилана была подтверждена синтезом триэтилбутилсилана(5). Синтез осуществлялся по схеме: $C_2H_5(Cl_2)SiCH{=}CHCH{=}CH_2 \xrightarrow[\text{никель Ренея}]{+H_2} C_2H_5\,(Cl_2)\,SiCH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{+2C_2H_5MgBr} (C_2H_5)_3SiCH_2CH_2 \times \times CH_2CH_3$.

Винилметил- и винилэтилхлорсиланы и указанные выше соединения представляют собой подвижные жидкости с резким запахом, дымят на воздухе, легко гидролизуются водой; растворимы в эфире, бензоле, ацетоне и других растворителях. Винилметил- и винилэтилдихлорсиланы перегоняются без разложения при атмосферном давлении [2]. Метил-, этилбутиндихлорсиланы, а также диметил- и диэтилтетрахлорбутилены перегоняются без изменения свойств только в вакууме. При нагревании полимеризуются с образованием термоплавких смолистых веществ. Высококипящие остатки винилирования представляют собой термоплавкие, твердые соединения, вероятно высокомолекулярного строения.

Исходными соединениями для винилирования являлись метил- и этилдихлорсиланы, получаемые прямым синтезом [5], ставшие в настоящее время вполне доступным синтетическим сырьем. В качестве исходных

соединений могут быть рекомендованы также различные алкилсиланы строения $R_nSi(H)_{4-n}$, где R — алкил или арил или алкокси(арокси)-группы, различные силоксановые $R_2Si(H)—O—Si(H)R_2$ или силиламиновые соединения $R_2Si(H)—NH—Si(H)R_2$, т. е. соединения, содержащие подвижный водородный атом, некоторые представители которых были получены нами [6,7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Винилирование метилдихлорсилана. В автоклав объемом 1 *л* помещалось 345 *г* (3 *г-мол*) метилдихлорсилана (т. кип. 41,5°; d_4^{20} 1,1047). 1 *г* палладия на окиси алюминия с содержанием 0,5% палладия. Затем подавалось 60 *л* ацетилена*. Автоклав с продуктами реакции при постоянном вращении нагревался до 130—170° и выдерживался при этой температуре 1,5—2,0 *ч*. Начало реакции отмечается снижением давления в автоклаве. После охлаждения продукты реакции фракционировались на ректификационной колонке в 20 теоретических тарелок (с металлической насадкой). Из продуктов реакции были выделены следующие соединения: 1) 69,0 *г* (20 вес. %) метилдихлорсилана, не вошедшего в реакцию; 2) 101,9 *г* (выход 30,0% от теорет.) винилметилдихлорсилана: т. кип. 91° (742 *мм*); n_D^{20} 1,4270; d_4^{20} 1,0868; найдено *MR* 33,33; вычислено для $C_3H_6SiCl_2$ *MR* 33,70 [2]; 3) 18,0 *г* метилбутадиенилдихлорсилана $CH_3(Cl_2)SiCH=CHCH=CH_2$; т. кип. 43—45,5° (11,0—11,5 *мм*); n_D^{20} 1,444; d_4^{20} 1,0917; найдено *MR* 41,77, вычислено для $C_5H_8SiCl_2$ *MR* 41,82

Найдено %: C 35,12; 35,56; H 4,98; 4,91; Cl 42,01; 42,42; Si 16,90; 16,78
$C_5H_8(Cl)_2SiCl_2$. Вычислено %: C 35,93; H 4,82; Cl 42,44; Si 16,81

4) 49,8 *г* диметилтетрахлордисилилэтана $CH_3(Cl_2)SiCH_2CH_2Si(Cl_2)CH_3$; т. кип. 72—73,5° (9,0 *мм*); n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 1,2628; найдено *MR* 57,1; вычислено для $C_4H_{10}Si_2Cl_4$ *MR* 56,95

Найдено %: C 19,15; 19,20; H 3,85, 3,73; Cl 54,48; 54,63; Si 21,89; 21,93
$C_4H_{10}Si_2Cl_4$. Вычислено %: C 18,74; H 3,90; Cl 55,47; Si 21,87

5) 22,6 *г* диметилтетрахлордисилилбутилена $CH_3(Cl_2)SiCH_2CH_2CH=CHSi(Cl_2)CH_3$; т. кип. 95° (16 *мм*); 100° (16,5 *мм*); n_D^{20} 1,4765; d_4^{20} 1,1954; найдено *MR* 65,74; вычислено для $C_6H_{12}Si_2Cl_4$ *MR* 66,76

Найдено %: C 25,12; 25,20; H 4,35; 4,35; Cl 50,20; 50,75; Si 19,92; 19,82
$C_6H_{12}Si_2Cl_4$. Вычислено %: C 25,52; H 4,64; Cl 50,2; Si 19,92

6) 60,0 *г* (выход 17,7 вес. %) высококипящих продуктов — вязкой термоплавкой смолы.

2. Винилирование этилдихлорсилана. а) С применением палладия на окиси алюминия. Взято 344,0 *г* этилдихлорсилана, т. кип. 74—76° (756 *мм*); n_D^{20} 1,4129; d_1^{20} 1,0849, 65,5 *л* ацетилена и 1,5 *г* палладия на окиси алюминия с содержанием 0,5% палладия. Синтез проводился в условиях, описанных выше. После фракционирования продуктов реакции выделены следующие соединения: 1) 112,6 *г* этилдихлорсилана; 2) 91,0 *г* этилвинилдихлорсилана (выход 33,0% от теорет., считая на вошедший в реакцию этилдихлорсилан); т. кип. 118,5—119,5° (756); n_D^{20} 1,4385; d_4^{20} 1,0664; найдено *MR* 38,22; вычислено *MR* 38,89 [2];

* Алкилдихлорсиланы значительно растворяют газообразный ацетилен, что дает возможность вводить необходимое количество ацетилена.

3) 21 *г* $C_2H_5(Cl_2)SiCH=CH-CH=CH_2$; т. кип. 47,0° (4,5 *мм*), 62° (11 *мм*), 65° (11,5 *мм*); n_D^{20} 1,4784; d_4^{20} 1,0783; найдено *MR* 47,16; вычислено для $C_6H_{10}SiCl_2$ *MR* 46,46

Найдено %: C 39,45; 39,49; H 5,76; 5,64; Cl 38,79; 38,64; Si 16,17; 16,39
$C_6H_{10}SiCl_2$. Вычислено %: C 39,77; H 5,57; Cl 39,1; Si 15,52

4) 35,02 *г* диэтилтетрахлордисилилэтана $C_2H_5(Cl_2)SiCH_2CH_2Si(Cl_2)C_2H_5$; т.кип. 249—250° (754 *мм*); 101—102° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 1,187. Литературные данные: т. кип. 249° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4742; d_{25} 1,192 [3]; 5) 32,0 *г* диэтилтетрахлордисилилбутилена $C_2H_5(Cl_2)SiCH_2CH_2CH=CHSi(Cl_2)C_2H_5$, т. кип. 119—121° (8,0 *мм*); n_D^{20} 1,4869; d_4^{20} 1,1910; Найдено *MR* 75,05; вычислено для $C_8H_{16}Si_2Cl_4$ *MR* 75,00.

Найдено %: C 30,51; 30,39; H 5,14; 5,29; Cl 44,73; 45,05; Si 18,07; 18,12
$C_8H_{16}Si_2Cl_4$. Вычислено %: C 30,97; H 5,10; Cl 45,70; Si 18,10

6) 40,0 *г* высококипящих продуктов — вязкой, термоплавкой смолы.

б) С применением палладия на углекислом кальции. Взято 345,0 *г* этилдихлорсилана, 58,0 *л* ацетилена и 1,55 *г* палладия на углекислом кальции с содержанием 0,5% палладия. Синтез проводился в условиях, описанных выше. После фракционирования продуктов реакции были выделены соединения: 1) 100,0 *г* этилдихлорсилана; 2) 101,1 *г* (34,2% от теорет.) этилвинилдихлорсилана; т. кип. 118,5—119,5° (756 *мм*); n_D^{20} 1,4385; d_4^{20} 1,0664; 3) 28,9 *г* этилбутадиениндихлорсилана; т. кип. 74° (22 *мм*), n_D^{20} 1,4782; d_4^{20} 1,0790; 4) 48,9 *г* диэтилтетрахлордисилилэтана; (5) 42,0 *г* диэтилтетрахлордисилилбутилена $C_2H_5(Cl_2)SiCH_2CH_2CH=CHSi(Cl_2)C_2H_5$; т. кип. 120° (8,5 *мм*); n_D^{20} 1,4855; d_4^{20} 1,1910 и 65,0 *г* высококипящих продуктов.

3. **Этилирование $C_2H_5(Cl_2)SiCH=CH-CH=CH_2$.** 18,0 *г* (0,1 *г-мол*) этилбутадиенилдихлорсилана, растворенного в 20 *мл* эфира, гидрировались при комнатной температуре над никелем Ренея до прекращения поглощения водорода. Поглощено ~4,3 *л* водорода (теоретическое количество 4,48 *л*). Продукты реакции разгонялись из колбы под вакуумом. Было выделено 9,6 *г* этилбутилдихлорсилана, которые этилировались избытком этилмагнийбромида в эфире. Из продуктов реакции после обработки водой, просушивания эфирного раствора над поташом и фракционирования выделялось 4,5 *г* вещества с т. кип. 189,0° (748 *мм*); n_D^{20} 1,4330; d_4^{20} 0,7750, которое соответствовало триэтилбутилсилану. Литературные данные для $C_{10}H_{24}Si$: т. кип. 190,5—191,5° (760 *мм*); $n_D^{25,4}$ 1,4322; $d_4^{25,4}$ 0,7742 [8]. Указанный метод пригоден для винилирования галоидсиланов строения H_nSiX_{4-n}, например $HSiCl_3$, H_2SiCl_2, $HSiCl_3$.

ВЫВОДЫ

1. Разработана реакция винилирования водородсодержащих алкил-(арил) галоидсиланов взаимодействием их с ацетиленом.

2. Из продуктов реакции, помимо винилметил- и винилэтилдихлорсилана [2], выделены: метил- и этилбутадиенилдихлорсиланы, диметил- и диэтилтетрахлордисилилэтаны, а также диметил- и диэтилтетрахлордисилилбутилены.

3. Катализаторами винилирования являются катализаторы платино-палладиевой группы (металлы, кислоты и соли).

4. Реакция винилирования может осуществляться прерывным в автоклаве и непрерывным методом на установке, аналогичной применяемой для винилирования спиртов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 174.
2. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, ДАН 109, 113 (1956); М. Ф. Шостаковский, К. А. Андрианов, Д. А. Кочкин и В. Л. Виноградов, Авт. свид. (1956).
3. C. A. Burkhard, K. H. Krieble, J. Am. Chem. Soc., 69, 2687 (1947).
4. G. H. Wagner, Ам. пат. 2637738 (1953); C. A. 48, 8254 (1954).
5. К. А. Андрианов и Д. А. Кочкин, Авт. свид. № 71050 (1947); Бюлл. изобрет., № 4, 16 (1948); авт. свид. № 9517 (1949).
6. М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин и В. М. Рогов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1062.
7. М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин, В. Л. Виноградов и В. А. Нетерман, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1269.
8. A. Rygden, Z. Phys. Chem. 90, 243 (1915).
9. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1151.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 12

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ и М. Г. ЗЕЛЕНСКАЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЛАКТОНОВ И ЛАКТАМОВ

СООБЩЕНИЕ 9. СИНТЕЗ ВИНИЛЛАКТАМОВ И ИХ НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

В последнее время в химической литературе большое внимание уделяется синтезу и полимеризации азотсодержащих виниловых соединений. Существенное значение среди методов их получения занимает предложенная Фаворским и Шостаковским реакция прямого винилирования, осуществленная ими вначале на примере спиртов и фенолов [1]. Дальнейшая разработка этой реакции позволила синтезировать большое число ценных препаратов и является примером взаимного влияния работ русских ученых (Фаворский) и зарубежных (Реппе) на плодотворное развитие важной области органической химии.

Среди виниловых соединений, содержащих винильную группировку при атоме азота, особое место занимают виниллактамы:

$$CH_2=CH-\underset{\diagdown (CH_2)_n \diagup}{N-CO},$$

при $n=3$ винилпирролидон; при $n=4$ винилпиперидон* и при $n=5$ винилкапролактам. Указанные вещества могут быть получены взаимодействием ацетилена и соответствующих лактамов

$$CH\equiv CH+H-\underset{\diagdown (CH_2)_n \diagup}{N-CO}\rightarrow CH_2=CH-\underset{\diagdown (CH_2)_n \diagup}{N-CO} \qquad (I)$$

Ранее был описан синтез винилкапролактама из ацетилена и капролактама, реакция проводилась в среде растворителей (толуол, винилбутиловый эфир, бензин), катализатором служила калиевая или натриевая соль исходного лактама [3,4]. В иностранной литературе из виниллактамов описан главным образом винилпирролидон, так как его полимеры находят широкое применение в медицине, косметике, текстильной промышленности и др. [5, 6]. Имеется также краткое указание о синтезе винилпиперидона [7]. Обычно винилпироллидон готовят винилированием пирролидона, но о проведении этой реакции имеются лишь самые общие сведения. В недавнее время предложено синтезировать винилпирролидон из бутиролактона и этаноламина [8]:

$$\underset{O}{\boxed{}\!-CO} + NH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} \underset{NCH_2CH_2OH}{\boxed{}\!-CO} \xrightarrow{SOCl_2}$$

$$\longrightarrow \underset{NCH_2CH_2Cl}{\boxed{}\!-CO} \xrightarrow{-HCl} \underset{NCH=CH_2}{\boxed{}\!-CO} \qquad (II)$$

---

* Предыдущие 8 сообщений см. [2—4, 10, 12, 13, 15].

Последний метод представляет меньший интерес, так как включает большее число стадий и промежуточных продуктов. По патентным данным [5], винилирование пирролидона осуществлялось как в присутствии растворителей, так и без них; в качестве катализаторов рекомендуются гидроокиси, алкоголяты, оли лактамов. Что касается химических свойств винилпирролидона, то в литературе описана лишь реакция полимеризации.

В данной работе подробно исследована реакция винилирования лактамов, изучены некоторые превращения синтезированных виниллактамов. Опыты проводились с пирролидоном и пиперидоном. Исходный капролактам является промышленным продуктом; α-пиперидон изготовлен и передан нам лабораторией элементоорганического синтеза *. Для получения винилпирролидона необходимый пирролидон синтезирован конденсацией бутиролактона с аммиаком по методу Шпета [17]. Установлено, что для успешного проведения реакции винилирования большое значение имеет подбор катализаторов и растворителей.

Как видно из табл. 1, общим и наиболее эффективным катализатором винилирования лактамов являются их щелочные соли, которые легко образуются при непосредственном взаимодействии лактама с металлическим натрием или калием (ур. III, а); последний является менее употребительным вследствие его легкой воспламеняемости.

$$\underset{\diagdown (CH_2)_n \diagup}{HN\text{———}CO} \xrightarrow[a]{Me} \underset{\diagdown (CH_2)_n \diagup}{MeN\text{—}CO} + H$$

$$\underset{\diagdown (CH_2)_n \diagup}{HN\text{———}CO} \underset{б}{\overset{KOH}{\rightleftarrows}} \underset{\diagdown (CH_2)_n \diagup}{KN\text{———}CO} + H_2O \qquad (III)$$

Выход продуктов винилирования практически одинаков как с той, так и с другой солью и для различных представителей колеблется в пределах от 50 до 70%.

Представляло также интерес выяснить возможность применения для синтеза виниллактамов такого катализатора как KOH, являющегося наиболее распространенным в аналогичных реакциях. В предыдущих работах [3, 4] отмечалось, что синтез винилкапролактама в присутствии едкого кали осуществить не удалось. Детальное исследование показало, что на процесс винилирования отрицательное влияние оказывает вода, выделяющаяся при взаимодействии капролактама с KOH. Наличие воды либо способствует разрушению соли лактама (ур. III, б) при температуре винилирования, либо непосредственно влияет на нормальное течение реакции. Поэтому в данном случае не может быть использован общепринятый метод, по которому KOH и винилируемое соединение одновременно загружаются в автоклав. Необходимо предварительно нагреть KOH с лактамом, удалить образовавшуюся при этом воду и только затем вносить полученный катализатор в реакционную среду. Удаление воды производилось путем отгонки ее в виде азеотропных смесей. Для этой цели применялись бензол, толуол и др. Более эффективной оказалась отгонка воды с парами исходного лактама. Следует отметить, что и эта методика не для всех лактамов приводит к одинаковому результату. Наивысший выход виниллактама при применении катализатора, полученного на основе едкого кали, достигается в случае винилпирролидона, низший — для винилпиперидона (табл.1).

Другим весьма важным вопросом является выбор растворителя винилирования. Как уже отмечалось [4], винилирование капролактама проводилось в среде толуола, винилбутилового эфира, бензина, бутанола.

---

* За предоставление α-пиперидона приносим свою благодарность Р. Х. Фрейдлиной.

Недостатком этих растворителей является низкая растворяющая способность по отношению к ацетилену, вследствие чего необходимо многократно вводить в реакционную среду свежие порции ацетилена до полного его поглощения. Недавно Шостаковский, Прилежаева и Цымбал [9] при винилировании α-метилглюкозида предложили использовать диоксан, хорошо растворяющий ацетилен и позволяющий тем самым вести реакцию в избытке последнего. Проведенные нами опыты показали, что и при винилировании лактамов применение диоксана исключает необходимость повторного введения ацетилена и значительно ускоряет течение процесса. Винилирование 0,7—0,9 *мол* лактама завершается за 10—12 *ч* вместо установленных 24—25 *ч*.

Таблица 1

Выход винилактамов в зависимости от способа получения катализатора

№ по пор.	Синтезируемый винилактам	Выход винилактама в %		
		катализатор получен из лактама и металлич. Na	катализатор получен нагреванием лактама и KOH	
			вода удалялась отгонкой с исходн. лактамом	вода удалялась отгонкой с толуолом
1	Винилпирролидон	60	52	33
2	Винилкапролактам	70	24	9
3	Винилпиперидон	50	12	5

Полученные винилактамы, за исключением винилпирролидона, кристаллические вещества с низкой температурой плавления; они гигроскопичны, растворимы в воде (легче всего растворяется винилпирролидон, труднее — винилкапролактам). Качественными реакциями на эти соединения являются: 1) взаимодействие с фуксинсернистой кислотой (медленное появление лиловой окраски) и 2) образование иодоформа при действии щелочи и йода. Последняя реакция используется не только в качественном, но и в количественном анализе винилактамов [10].

Винилактамы весьма реакционноспособные вещества, и могут участвовать как в ионных, так и свободно-радикальных реакциях. Сравнивая свойства винилактамов со свойствами простых виниловых эфиров, подробно изученных Шостаковским с сотрудниками [11], следует отметить, что винилактамы труднее активируются ионными агентами [12, 13] и легче вступают в реакции, протекающие по свободно-радикальному механизму. При взаимодействии с водой в присутствии кислот они гидролизуются, образуя ацетальдегид и лактам [12].

$$CH_2=CH-\underset{(CH_2)_n}{\underbrace{N-CO}} + HOH \xrightarrow{H^+} CH_3CHO + \underset{(CH_2)_n}{\underbrace{HN-CO}}$$

По скорости гидролиза винилактамы можно расположить в следующий ряд:

Винилкапролактам > винилпирролидон > винилпиперидон

На примере винилкапролактама показано, что в присутствии кислых катализаторов винилактамы присоединяют спирт [13], образуя алкоксиэтилиденлактамы с низким выходом. Эта реакция протекает значительно труднее, чем для простых виниловых эфиров.

Особый интерес представляют реакции полимеризации винилактамов. Получающиеся полимеры растворимы не только в большинстве органиче-

ских растворителей, но и в воде. В последнем случае образуются коллоидные растворы. В литературе описана блочная полимеризация винилпирролидона [6], винилпиперидона и винилкапролактама [3, 4, 14] под влиянием H_2O_2. Для винилпирролидона изучена также полимеризация в водных растворах [6].

В настоящей работе для сравнения приведены некоторые опыты по полимеризации винилпирролидона и винилкапролактама в водной среде (табл. 5). Из данных табл. 5 видно, что винилпирролидон полимеризуется легче, чем винилкапролактам. Так, например, в опыте № 1 выход поливинилпирролидона достигает 92%, при полимеризации винилкапролактама с таким же количеством инициатора и за то же время (опыт № 4) образуется всего лишь 45% полимерного продукта. Кроме того, как уже было показано, активный процесс полимеризации винилкапролактама протекает при температуре не ниже 100° (для винилпирролидона достаточно 50—60°), при более низкой температуре имеет место его гидролитический распад [15].

Дальнейшие исследования показали, что виниллактамы не образуют полимеров под влиянием перекиси бензоила при температуре 50—60° (наиболее характерная температура для этого инициатора), но охотно полимеризуются в присутствии такого свободно-радикального катализатора, как динитрил азоизомасляной кислоты (табл. 2). В работе Брейтенбаха и Шмидта [16] приводятся некоторые кинетические данные по полимеризации винилпирролидона под влиянием этого инициатора, но имеющиеся сведения не являются полными, отсутствуют, например, указания о выходах полимера.

Таблица 2

Полимеризация виниллактамов в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (0,2% от веса мономера)

№ по пор.	Наименование виниллактама	Температура в °C	Продолжительность в часах	Выход полимеров в %	Относит. вязкость (3%-ного водного раствора)
1	Винилпирролидон	80	24	46	2,57
2	Винилпиперидон	60	36	50	1,00
3	Винилкапролактам	60	36	79,6	1,21

На примере винилпирролидона показано, что с уменьшением количества динитрила возрастает относительная вязкость полученных полимеров (табл. 6). Виниллактамы не только склонны к собственно полимеризации, но и вступают в совместную полимеризацию с другими непредельными соединениями (метилметакрилатом, тиовиниловыми и винилалкиловыми эфирами).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез пирролидона. 258 *г* (3 *г-мол*) бутиролактона и 180 *мл* (5 *г-мол*) жидкого аммиака загружали в 2,5-*л* стальной вращающийся автоклав и нагревали при температуре 200—220° в течение 15 *ч* (максимальное давление 40—50 *атм*). Непрореагировавший аммиак поглощали водой. Выгруженную реакционную массу перегоняли при 60—80 *мм* для удаления растворенного в реакционной массе аммиака и воды (выделено 50 *г* воды). Остаток разгоняли в более глубоком вакууме. Получали 221,0 *г* пирролидона, т. кип. 120—124° (10,5—11 *мм*); выход 87,7% и 20,5 *г* смолистого остатка. При охлаждении пирролидон превращается в прозрачные кри-

сталлы с т. пл. 22—24°. Литературные данные: т. кип. 100—105° (1 *мм*); т. пл. 23—24° [17].

Винилирование лактамов

1. Получение катализатора. а) Из лактамов и едкого кали. В колбу с дефлегматором помещали 20 *г* лактама, растворенного в 40 *мл* толуола, 5—7 *г* порошкообразного едкого кали и нагревали на масляной бане так, чтобы азеотропная смесь толуола и воды отгонялась с небольшой скоростью. Продолжительность нагревания 4—5 *ч*, температура бани 110—160°. В тех случаях, когда вода удалялась с лактамом, в перегонную колбу помещали 60 *г* лактама, 5—7 *г* KOH и отгоняли 40—45 *г* лактама в вакууме (при 20—25 *мм*).

б) **Из лактама и металлического Na.** К устойчивой эмульсии натрия, полученной диспергированием натрия (2—2,5 *г*) в ксилоле (10 *мл*) в присутствии стабилизатора, добавляли 35 *мл* сухого диоксана, сюда же из капельной воронки добавляли по каплям при перемешивании 20 *г* лактама; реакция сопровождалась экзотермическим эффектом и заканчивалась через 3—4 *мин*.

2. Проведение винилирования. В автоклав емкостью 2,5 *л* помещали полученный по методу «а» или «б» катализатор, 80 *г* лактама и 100 *мл* сухого диоксана, затем под давлением 17—18 *атм* вводили ацетилен в количестве 17—18 *л* (примерно тройной избыток) и нагревали 10 *ч* (для винилкапролактама при 110—125°, для винилпирролидона и винилпиперидона при 150—160°). Продукт реакции экстрагировали сухим эфиром (~1 *л*), из эфирных экстракций удаляли растворитель, а остаток перегоняли в вакууме. Винилирование лактамов производилось и в среде толуола (выходы существенно не изменяются). В этом случае методи-

Таблица 3

Константы полученных виниллактамов

№ по пор.	Наименование виниллактама	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	Т. пл. в °С	n_D^t	d_4^t	*MR* найдено	*MR* вычислено	Литературные данные
1	Винилпирролидон	65—66 (1—1,5) 71—72 (2,5) 75—76 (3)	—	n^{20} 1,5117	d^{20} 1,0458	31,86	31,29	Т. кип. 94—96° (13—14 *мм*) [5] n_D^{25} 1,5120
2	Винилпиперидон	94—94,5 (6,5)	45 (в зап. капилляр.)	—	—	—	—	Т. кип. 125—126° (25 *мм*) Т. пл. 42—48° [7]
3	Винилкапролактам	95—95,5 (4) 129—130 (20,5)	34—35	n^{20} 1,5133 n^{40} 1,5051	d^{20} 1,0287 d^{40} 1,0084	40,89	40,43	Т. кип. 125—128 (21 *мм*) [5]

ка отличается тем, что в автоклав, содержащий катализатор, лактам и растворитель, вводили ацетилен (обычно не более 8—9 *л*), нагревали до полного его поглощения, охлаждали, повторно вводили ацетилен и опять нагревали. Так поступали до тех пор, пока практически не прекращалось поглощение ацетилена. Константы полученных виниллактамов представлены в табл. 3, выходы в табл. 1.

Гидролиз виниллактамов

Гидролиз осуществлялся под влиянием H_2SO_4. Условия реакции для винилкапролактама и винилпирролидона изучались ранее [10]. Ниже приводим данные относительно гидролиза винилпиперидона. Навеску винилпиперидона (0,1—0,2 *г*), 20 *мл* серной кислоты, необходимой концентрации, и 25 *мл* 0,2 *N* раствора бисульфита натрия вносили в коническую колбу с пришлифованной пробкой и помещали в термостат, где выдерживали в течение определенного промежутка времени. Не вошедший в реакцию бисульфит натрия оттитровывали 0,1*N* раствором йода. В аналогичных условиях проводили контрольный опыт. Полученные результаты сведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты количественного определения винилпиперидона методом гидролиза (титрование бисульфитом натрия)

№ опыта	Концентрация H_2SO_4 в %	Условия гидролиза: температура в °С	продолжит. в *мин*	Найдено винилпиперидона в %
1	2	23—25	30	69,9; 69,9
2	2	40—42	30	89,8; 93,2
3	5	23—25	30	78,4; 80,2
4	5	40—42	30	94; 94,4
5	10	23—25	30	81,2; 85,1
6	10	40—42	30	95,9; 97,4
7	10	40—42	60	98,7; 99,9

Полимеризация винилпирролидона и винилкапролактама в водных растворах

В колбу с мешалкой помещали 33%-ный водный раствор виниллактама, необходимое количество перекиси водорода и водного раствора аммиака.

Таблица 5

Полимеризация 33%-ных водных растворов виниллактамов (инициатор H_2O_2, активатор NH_3 — 0,3% от взятого мономера)

№ по пор.	Наименование виниллактама	Колич. взятого мономера в *г*	Колич. H_2O_2 в % к мономеру	Температура реакции в °С	Продолжительность реакц. в часах	Выход полимера в %	Относительная вязкость 3%-ных водных растворов при 25°
1	Винилпирролидон	40	1,7	50—60	5	92,1	2,811
2	»	20	2,1	50—60	2	77,2	2,431
3	»	40	3,1	50—60	3	95	1,582
4	Винилкапролактам	10	1,7	101—102*	6	45,5	1,400
5	»	10	2,3	99—101*	6	50,0	1,465
6	»	10	2,7	101—102*	6	40,0	1,322

* В этих опытах температура реакционной массы близка; температура внешней бани различается на 25° (в опытах № 5 и 6 температура бани 127—130°; в опытах № 4 и 6 температура 153—155°).

Реакционную массу нагревали на водяной бане, по охлаждении отгоняли воду при пониженном давлении (30—40 *мм*), а полученный полимер переосаждали эфиром из спиртового раствора и сушили в вакууме до постоянного веса. Результаты опытов приведены в табл. 5.

Полимеризация виниллактамов под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты

Для примера приводим описание одного из опытов. Ампулу, содержащую 4,75 *г* свежеперегнанного винилпирролидона и 0,0478 *г* динитрила азоизомасляной кислоты, помещали в термостат с температурой 79—81° и выдерживали в течение 24 *ч*. Полученный полимер растворяли в 6 *мл* сухого этанола, осаждали 50 *мл* сухого эфира, отделяли от растворителей, промывали четырехкратно эфиром и сушили в вакууме до постоянного веса; выход 56,3%; $\eta_{\text{отн}}^{25}$ 3%-ного водного раствора 2,419. Из эфирно-спиртовых экстракций после отделения полимера выделено 1,45 *г* мономера и 0,28 *г* смолистого остатка. Аналогично проводили и другие опыты по полимеризации. Результаты сведены в табл. 6.

Таблица 6

Полимеризация винилпирролидона
(катализатор динитрил азоизомасляной кислоты, температура 80°, продолжительность 24 *г*)

№ опыта	Количество взятого катализатора в % к взятому мономеру	Выход полимера в %	Выделено мономера в %	Относительная вязкость 3%-ных растворов полимера
1	1	56,3	31,4	2,419
2	0,2	45,9	40,8	2,570
3	0,1	48,7	41,3	3,001
4	0,05	46,6	45,8	3,194

Совместная полимеризация винилпиперидона и метилового эфира метакриловой кислоты

Сополимеризация проводилась в ампулах при нагревании в течение 36 *ч* при 60° в присутствии 0,2% динитрила азоизомасляной кислоты. Полученные сополимеры, представлявшие собой твердые вещества, дважды переосаждались петролейным эфиром (по 150 *мл*) из бензольного раствора (по 15 *мл*). Основная характеристика представлена в табл. 7.

Таблица 7

Результаты сополимеризации винилпиперидона (впп) с метиловым эфиром метакриловой кислоты (мма)

Взято в мол. %		Выход в %	Относительная вязкость*	Содерж. N в сополимере %	Число звеньев в мол. %	
впп	мма				впп	мма
30	70	83,3	1,74	1,96 2,00	14,8	5,2
50	50	70,2	—	4,16 3,97	30,7	69,3

* Относительная вязкость измерялась при 20° для растворов, содержащих 1 *г* полимера в 100 *мл* C_6H_6.

ВЫВОДЫ

1. Изучалась реакция винилирования лактамов на примере пирролидона, пиперидона и капролактама. Катализаторами винилирования являлись щелочные соли лактамов, Показано, что наиболее удобным методом приготовления соли является непосредственное взаимодействие лактамов с щелочными металлами. Найдено, что вода отрицательно действует на ход винилирования.

2. Показано, что винилпиперидон, так же как и другие виниллактамы, гидролизуется в кислой среде; найдены оптимальные условия гидролиза.

3. Проведена полимеризация виниллактамов под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты, а также под влиянием H_2O_2 в водном растворе. Проведена совместная полимеризация винилпиперидона с метиловым эфиром метакриловой кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ **13**, 1 (1948).
2. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская; Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 1406; ЖПХ **30**, 324 (1957).
3. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Медзыховская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 632.
4. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 690.
5. Франц. пат. 865354; С. **1941**, 2, 2735; Ам. пат. 2317804, 1943 С. А. 1943, 6057.
6. W. Reppe, Polyvinil Pyrolidon, Берлин, 1954.
7. R. I. Longley, W. S. Emerson, J. Am. Chem. Soc. **74**, 2012 (1952).
8. B. Puetzer, L. Katz, L. Horwitz, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4959 (1952).
9. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Л. В. Цымбал, ДАН **99** (1954).
10. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 615.
11. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры. М., Изд. АН СССР, 1952.
12. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 689.
13. М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, ЖОХ **24**, 1576 (1954).
14. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская и Е. С. Моргунова, ВХО, вып. 3, 5 (1955).
15. М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 108.
16. I. W. Breitenbach, A. Schmidt, Monats. **83**, 833 (1952).
17. E. Späth, S. Lintner Ber. **69**, 2728 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 12

С. Н. УШАКОВ и С. С. ИВАНОВ

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛА С ВИНИЛФОРМИАТОМ

Совместная полимеризация дивинила со сложными виниловыми эфирами представляет интерес ввиду открываемой ею возможности модификации свойств полимера дивинила. Однако, вследствие незначительных скоростей реакции сополимеризации в углеводородной среде и возможности гидролиза в эмульсии, получение сополимеров дивинила со сложными виниловыми эфирами до последнего времени считалось невозможным. Особый интерес представляет сополимеризация дивинила с винилформиатом, легкая омыляемость которого в полимерной цепи [1] дает основание предполагать, что сополимер дивинила с винилформиатом легко может быть омылен, образуя каучукоподобный продукт со свободными гидроксильными группами, изменение содержания которых окажет определенное влияние на его физико-механические свойства. В настоящей работе предпринята попытка провести совместную полимеризацию дивинила с винилформиатом в массе мономеров с применением окислительно-восстановительной системы.

Вопросы полимеризации в гомогенной углеводородной среде под влиянием окислительно-восстановительных систем освещены в литературе очень мало. Керн [2] установил, что соли металлов ускоряют полимеризацию непредельных соединений в присутствии перекиси бензоила, бензоина и других восстановителей. Медведев с сотрудниками [3] отметили ускорение процесса полимеризации, инициируемого перекисями, в присутствии некоторых аминов и кетонов. Долгоплоск, Тинякова и Рабинович [4] показали возможность применения для полимеризации в гомогенной углеводородной среде окислительно-восстановительной системы, состоящей из гидроперекиси изопропилбензола, диоксималеиновой кислоты и нафтената железа. Уолл [5] установил, что весьма активной для полимеризации является система, состоящая из перекисей и солей железа в комбинации с углеводами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дивинил предварительно очищался от псевдобутиленов однохлористой медью [6, 7] и последующей перегонкой и пропусканием через систему склянок с 10%-ной серной кислотой, дистиллированной водой и колонок с твердой щелочью и хлористым кальцием. Винилформиат синтезировался жидкофазным способом [8]. Мономер имел постоянную точку кипения 46° (с колебаниями в 0,1°); d_4^{20} 0,9582; n_D^{20} 1,3845; содержание мономера 99,9%, перед использованием для полимеризации отгонялся от ингибитора (гидрохинона). Для сополимеризации использовалась система, содержащая гидроперекись изопропилбензола (0,3%), диоксималеиновую кислоту с двумя молекулами кристаллизационной воды (0,3%) и нафтенат железа (Fe^{++}) (0,2 *мол* на 1 *мол* гидроперекиси изопропилбензола).

Гидроперекись изопропилбензола содержала 77% чистого продукта; ее активность (по содержанию чистой гидроперекиси) контролировалась йодометрическим титрованием. Нафтенат железа, выбранный вследствие

Таблица 1

Состав сополимеров дивинила (M_1) с винилформиатом (M_2)

Инициаторы полимеризации	Температура в °С	$M_1 : M_2$	Время сополимеризации в часах	Выход в %	Анализ сополимеров в %			Состав сополимера в мол. %				Непрореагировало мономеров в мол. %		Молярная доля m_2 в сополимере	Молярная доля M_2 в смеси мономеров
					C	H	O	органич. сожжение		омыление 0,1N NaOH					
								m_1	m_2	m_1	m_2	M_1	M_2		
Перекись бензоила (0,2%)	120	1 : 1	400	17,4	84,9	11,0	4,1	92,0	8,0	91,0	9,0	34,0	48,6	0,08	0,7
Гидроперекись изопропилбензола (0,3%) + бензоин (0,3%) + нафтенат железа (0,2 *мол* на 1 *мол* гидроперекиси)		1 : 1	300	10,9	79,45	11,07	9,48	80,5	19,5	—	—	41,2	47,8	0,195	0,5
	120	1 : 4	300	Не заполимеризовалась				—	—	—	—	—	—	—	0,8
		4 : 1	72	7,4	83,16	11,02	5,82	88,5	11,5	—	—	73,5	19,2	0,115	0,2
ДОМК (0,3%) + гидроперекись изопропилбензола (0,3)+ нафтенат железа (0,2 *мол* на 1 *мол* гидроперекиси)	65	4 : 1	300	16,2	83,1	11,0	5,9	88,3	11,7	86,9	13,1	65,7	18,1	0,117	0,2
	85	4 : 1	140	12,0	81,5	11,1	7,4	84,8	15,2	84,0	16,0	69,8	18,2	0,152	0,2
	85	1 : 1	150	9,7	82,6	10,9	6,5	87,4	12,6	87,0	13,0	41,5	48,8	0,126	0,5
Диэтиловый эфир ДОМК (0,3%)+гидроперекись изопропилбензола (0,3%) +нафтенат железа (0,2 *мол* на 1 *мол* гидроперекиси)	85	1 : 1	100	10,1	79,8	10,7	9,5	81,1	18,9	80,7	19,3	41,8	48,1	0,189	0,5

хорошей растворимости в углеводородах, готовился из нафтеновых кислот мылонафта с молекулярным весом 200—205. Диоксималеиновая кислота и ее диэтиловый эфир синтезировались окислением винной кислоты перекисью водорода [9—12].

Сополимеризация проводилась в массе мономеров. Предварительно очищенные и свежеперегнанные мономеры загружались в ампулы различной емкости (от 10 до 120 *мл*). В сухие и специально очищенные (промытые хромовой смесью и продутые острым паром) ампулы добавлялась диоксималеиновая кислота (ДОМК) или бензоин (0,3%). Затем при охлаждении твердой двуокисью углерода в ампулу вводилось рассчитанное количество дивинила. Ампула вновь взвешивалась и тонкой стеклянной палочкой с желобком на конце в ампулу вводилось отвешенное количество нафтената железа. После добавления винилформиата, пипеткой с длинным капиллярным концом вводилось взвешенное количество гидроперекиси изопропилбензола. Ампулы в охлажденном виде запаивались и ставились на сополимеризацию в предохранительных металлических чехлах.

В присутствии перекиси бензоила (0,2%) сополимер удалось получить путем длительного нагревания смеси мономеров при 120° в молярном соотношении дивинила (M_1) к винилформиату (M_2), равном 1 : 1, в течение 400 *ч*. Сополимер представляет собой мягкую белую эластическую массу с желтоватым оттенком; он хорошо растворим в бензоле, хуже — в бензине и эфире и не растворим в ацетоне; в хлороформе набухает; из бензольного раствора осаждается метанолом и этанолом. Состав сополимера представлен в табл. 1.

При значительном преобладании винилформиата ($M_1 : M_2 = 1 : 4$ и меньше) сополимеризация не имела места даже при 120°. Отмечено, что сополимеризация протекает быстрее при молярном соотношении $M_1 : M_2 = 4 : 1$ (72 *ч*) и замедляется по мере увеличения содержания винилформиата в исходной смеси. При молярном соотношении $M_1 : M_2 = 1 : 1$ реакция сополимеризации протекает примерно в 4 раза медленнее (300 *ч*).

Более эффективной оказалась система, состоящая из диоксималеиновой кислоты (и ее диэтилового эфира), гидроперекиси изопропилбензола и нафтената железа. Однако при комнатной температуре в присутствии этой системы сополимеризация дивинила с винилформиатом не наблюдалась даже при длительном встряхивании смеси мономеров. При 65° заметное изменение вязкости и образование вязкой, липкой, текучей массы в ампулах наблюдалось уже через 100 *ч*. При повышенных температурах (85, 120°) скорость сополимеризации соответственно возрастала. Таким образом, применение диоксималеиновой кислоты и ее диэтилового эфира вместо бензоина ведет к более быстрому протеканию процесса сополимеризации. Максимальный выход сополимера получен при молярном соотношении $M_1 : M_2 = 2 : 1$ (за 50 *ч* — 18,5%). Состав сополимеров приведен в табл. 1 и 2.

Полученные продукты не являются смесью поливинилформиата с полибутадиеном; они хорошо растворимы в бензоле и совершенно не растворимы в ацетоне и хлороформе даже при длительной экстракции при температурах их кипения. Как известно, поливинилформиат растворим в ацетоне и хлороформе и не растворим в бензоле. Омыление этих сополимеров водной или спиртовой 0,1 *N* NaOH в течение 10 *ч* при 60—80° не приводило к выделению поливинилового спирта, как это имело бы место для поливинилформиата.

Заполимеризованные в ампулах продукты всегда имели вид прозрачной, густой, вязкой, текучей жидкости и представляли собой гомогенный раствор сополимера в смеси мономеров. Осажденные и высушенные образцы сополимеров представляли собой белые, эластичные, каучукоподобные массы с легким желтоватым или коричневым оттенком.

Показатели характеристической вязкости бензольных растворов.

Таблица 2

Состав и характеристические вязкости сополимеров, полученных с участием окислительно-восстановительной системы: диоксималеиновая кислота + гидроперекись изопропилбензола + нафтенат железа

Состав окислительно-восстановительной системы	Температура в °C	M_1 M_2	Время сополимериз. в часах	Выход сополимера в %	Анализ сополимера в %			Состав сополимеров в мол. %				Непрореагировало мономеров в мол.%		Характеристическая вязкость [η]
					C	H	O	органич. сожжение		омыление 0,1 N NaOH		M_1	M_2	
								m_1	m_2	m_1	m_2			
Диоксималеиновая кислота + гидроперекись изопропилбензола + нафтенат железа	120	1:1	50	11,0	83,2	10,8	6,0	88,8	11,2	88,6	11,4	40,2	48,7	1,63
	120	2:1	50	18,5	84,6	11,0	4,4	91,5	8,3	92,7	7,3	49,7	31,8	4,57
	120	4:1	50	16,2	84,8	11,0	4,2	91,6	8,4	93,3	6,7	65,1	18,6	3,03

Таблица 3

Сравнительное влияние химической природы радикала, связанного с железом, на состав и характеристическую вязкость сополимеров

Природа R, связанного с железом	$M_1 : M_2$	Время сополимеризации в часах	Степень превращения в %	Анализ сополимера по органическому сожжению в %			Содержание мономерных групп в сополимере в мол. %				Характеристическая вязкость [η]
							по данным органического сожжения		по данным омыления		
				C	H	O	дивинил	винилформиат	дивинил	винилформиат	
Нафтенат	2 : 1	50	18,5	84,6	11,0	4,4	91,5	8,5	92,7	7,3	4,57
Стеарат	2 : 1	50	88,2	79,1	10,8	10,1	80,1	19,9	78,2	21,8	4,10
Нафтенат	4 : 1	50	16,2	84,8	11,0	4,2	91,6	8,4	93,3	6,7	3,03
Стеарат	4 : 1	50	82,0	82,9	10,7	6,4	88,0	12,0	86,8	13,2	3,10

Таблица 4

Состав и характеристические вязкости фракций сополимера

№ фракций	Анализ сополимера в %			Содержание мономеров в сополимере в мол. %		Характеристическая вязкость [η]
	C	H	O	дивинил (M_1)	винилформиат (M_2)	
Исходный сополимер	82,9	10,7	6,4	88,0	12,0	3,03
I	82,2	10,6	7,2	86,4	13,6	2,9
II	83,8	11,0	5,0	89,8	10,2	2,1
III	81,6	10,9	7,5	85,2	14,8	1,8
IV	82,8	11,0	6,2	87,6	12,4	1,3
V	83,1	10,8	6,1	88,4	11,6	0,95
VI	81,7	9,6	8,7	85,4	14,6	0,68

(табл. 2) показывают, что полученные сополимеры имели значительный молекулярный вес. Наибольшее значение характеристической вязкости имеет сополимер, полученный при молярном соотношении $M_1 : M_2 = 2 : 1$.

Применение стеарата железа вместо нафтената показало, что, несмотря на его плохую растворимость в смеси мономеров, процесс сополимеризации протекал значительно быстрее, чем с нафтенатом железа, а выход сополимера соответственно возрастал с 16,2 до 88,2 % (табл. 3).

Заметно также некоторое повышение содержания винилформиата в сополимере. Следует полагать, что природа радикала, с которым связано железо, играет в процессах полимеризации определенную роль.

Сополимер, полученный при молярном соотношении дивинила к винилформиату $M_1 : M_2 = 4 : 1$ при 120° в присутствии диоксималеиновой кислоты, гидроперекиси изопропилбензола и стеарата железа, был подвергнут фракционированию методом осаждения при постоянной температуре (20°) и перемешивании. Состав и характеристическая вязкость выделенных фракций представлены в табл. 4. Данные табл. 4 показывают, что при фракционировании происходит распределение фракций по молекулярному весу (химический состав фракций практически не меняется).

Определение констант сополимеризации производилось графическим путем (методом подобранной кривой) по данным опытов, представленных в табл. 5.

Сополимеризации подвергались смеси мономеров в восьми различных молярных соотношениях. Выделялись и анализировались сополимеры, полученные в начальной стадии конверсии. Расчет состава сополимера производился по дифференциальному уравнению состава сополимера Майо и Льюиса [13, 14]

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}.$$

Таблица 5

Состав сополимеров и константы сополимеризации

Окислительно-восстановительная система	Температура в °C	$M_1 : M_2$	Время сополимеризации в часах	Выход в %	Анализ сополимера в %: C	H	O	Состав сополимера в мол. %: органич. сожжение m_1	m_2	омыление 0,1N NaOH m_1	m_2	Непрореагировало мономеров в мол. 10^3: M_1	M_2	Молярная доля m_2 в сополимере	Молярная доля M_2 в смеси мономеров	r_1	r_2
Диоксималеиновая кислота + гидроперекись изопропилбензола + нафтенат железа	85	1:2	300	4,1	80,3	10,7	9,0	75,8	24,2	75,6	24,4	30,3	65,7	0,24	0,67	5,0 ±0,1	0,2 ±0,05
	85	1:1	80	5,3	81,5	11,0	7,5	85,1	14,9	83,6	16,4	45,5	49,2	0,15	0,50		
	85	1:4	450	3,8	68,1	8,2	23,7	53,7	46,3	53,8	46,2	17,9	78,2	0,46	0,80		
	85	1:9	500	2,6	60,2	7,0	32,8	35,2	64,8	35,4	64,6	9,1	88,3	0,65	0,90		
	85	2:1	50	4,9	82,8	6,4	10,8	87,7	12,3	87,5	12,5	62,4	32,7	0,125	0,33		
	85	4:1	50	5,0	83,9	11,0	5,0	89,9	10,1	89,0	11,0	75,5	19,5	0,10	0,20		
	85	9:1	50	3,8	86,8	5,8	7,4	95,9	4,1	95,6	4,4	86,4	9,8	0,04	0,10		
	85	29:1	48	5,6	87,2	5,7	7,1	96,7	3,3	96,9	3,1	91,25	3,15	0,033	0,03		

Результаты наносились на график зависимости молярной доли групп m_2 в сополимере от молярной доли мономера M_2 в смеси мономеров в виде кривой. Оптимальные значения относительных активностей r_1 и r_2 выбирались методом проб и ошибок, причем для сравнения использовалась теоретическая кривая, отвечающая уравнению состава сополимера. За лучшие значения r_1 и r_2 принимались те, которые давали кривую, наиболее близко совпадающую с экспериментальными точками. Возможные ошибки при определении r_1 и r_2 оценивались сравнением значений в том интервале,

Таблица 6

Механические свойства резин, полученных из омыленных сополимеров, содержащих свободные гидроксильные группы

№ образцов	1	2
Свободных гидроксильных групп в мол. % (по данным омыления)	3,1	2,1
Температура стеклования (по методу Марея) [15]	—80,5	—80,0
Время вулканизации (в минутах), 142°	20	20
Прочность на разрыв в в $кг/см^2$ (незагруженных вулканизатов)	135	146
Относительное удлинение в %	265	270
Остаточное удлинение в %	12	12
Набухание в бензине за 24 *ч* в %	45,5	46,8
Набухание в бензоле за 24 *ч* в %	99,0	100,0
Набухание в бензин/бензоле (3:1) за 24 *ч* в %	65,0	68,0
Коэффициент морозостойкости при —35° и 100%-ном растяжении	0,51	0,67

Примечание. Образцы № 1 и 2 — омыленные сополимеры, полученные при молярных соотношениях дивинила к винилформиату соответственно 2 : 1 и 4 : 1 в присутствии ДОМК, стеарата железа и гидроперекиси изопропилбензола при 120°.

в пределах которого вычисленные кривые согласуются с экспериментальными данными. При рассмотрении $r_1 = K_{M_1 \cdot M_1} : K_{M_1 \cdot M_2}$ и $r_2 = K_{M_2 \cdot M_2} : K_{M_2 \cdot M_1}$ видно, что дивинил присоединяется к своему собственному радикалу и к радикалу винилформиата значительно быстрее, чем радикал винилформиата к своему собственному радикалу. Произведение относительных активностей $r_1 \cdot r_2 = 5{,}0 \cdot 0{,}2 = 1{,}0$ показывает, что в данной системе отсутствует эффект чередования.

Для получения сополимера со свободными гидроксильными группами 15—20 *г* сополимера дивинила с винилформиатом растворялись в бензоле и в раствор добавлялся 1% фенил-β-нафтиламина в качестве антиоксиданта. Раствор помещался в двугорлую круглодонную колбу емкостью 0,5 *л*, снабженную обратным холодильником. В колбу приливалось рассчитанное (с избытком 10%) количество 0,5 *N* спиртовой натриевой щелочи. Омыление производилось в течение 5 *ч* при температуре кипения бензольно-спиртового раствора (65—80°) в токе азота. Раствор нейтрализовался 0,5 *N* HCl, причем реакция среды контролировалась по изменению цвета метилрота, нанесенного на фильтровальную бумагу. По мере ней-

трализации раствор становился более вязким. После удаления растворителя, многократной промывки дистиллированной водой до полного удаления солей и сушки в вакууме при комнатной температуре образовалась эластичная каучукоподобная коричневая масса сополимера, содержащего свободные гидроксильные группы. Определение гидроксильных групп в сополимере производилось для контроля двумя методами: омылением 0,1 *N* NaOH остаточных формиатных групп и ацетилированием по Верлею.

Из полученных таким образом образцов омыленного сополимера весом по 60—100 *г*, содержащих свободные гидроксильные группы, готовились резины *, механические свойства которых приведены в табл. 6. Перед вулканизацией образцы стабилизировались 1% фенил-β-нафтиламина. Отмечены удовлетворительные технологические свойства сополимеров в процессе изготовления резин.

Данные, приведенные в табл. 6, показывают, что полученные резины имели более низкую температуру стеклования, чем натуральный каучук (66—71°) [15], и повышенную бензостойкость.

ВЫВОДЫ

1. Получен не описанный в литературе сополимер дивинила с винилформиатом. Описаны условия совместной полимеризации этих мономеров в массе в присутствии окислительно-восстановительной системы, состоящей из диоксималеиновой кислоты, гидроперекиси изопропилбензола и нафтената или стеарата железа.

2. Показано влияние природы радикала, связанного с железом, на скорость сополимеризации и выход сополимера. Показано, что применение стеарата железа вместо нафтената повышает степень конверсии почти в 5 раз (с 16,2 до 88,2%).

3. При фракционировании сополимера фракции отличаются по молекулярным весам, а не по химическому составу.

4. Установлена омыляемость формильных групп сополимера и охарактеризовано влияние свободных гидроксильных групп на некоторые свойства полученного полимера.

5. Определены константы сополимеризации дивинила с винилформиатом.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, И. А. Арбузова, Е. Н. Ростовский, ЖПХ 20, 10, 1013 (1947).
2. W. Kern, Makromol. Chem. 1, 449 (1948).
3. Е. Чиликина и С. Медведев, ЖФХ 13, 1201 (1939).
4. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск и М. Б. Рабинович, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 702.
5. F. T. Wall, J. Am. Chem. Soc. 71, 919 (1946).
6. М. А. Лурье, Н. М. Марушкин и др., Синтетический каучук 6, 13, 19, Госхимтехиздат, 1934.
7. С. Полстейн, Сб. «Мономеры», ИЛ, М., 1951, стр. 36.
8. Ю. С. Залькинд, М. Айзикович, Б. Вовси и А. Иванов, Труды ЛХТИ 2, 21 (1935).
9. А. М. Кульберг, Синтезы орг. реактивов, М.— Л., Госхимиздат, 1947.
10. H. Fenton, J. Chem. Soc. (L) 65, 901 (1894).
11. J. U. Nef, Ann. 357, 291 (1907).
12. C. Neuberg, Biochem Z. 71, 112 (1915).
13. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1594 (1944).
14. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, М., 1953.
15. А. И. Марей, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 278.

* Изготовление резин выполнено в Лаборатории механических испытаний ВНИИСК.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 12

Х. М. МИНАЧЕВ, Н. И. ШУЙКИН, Н. Ф. КОНОНОВ, И. Л. ГАРАНИН и М. А. РЯШЕНЦЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

СООБЩЕНИЕ 2. РЕФОРМИРОВАНИЕ УЗКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ИЛЬСКИХ НЕФТЕЙ И НЕФТЕЙ ВТОРОГО БАКУ НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В первом сообщении [1] нами были изложены результаты реформирования фракции с т. кип. 96—114° прямогонного бензина Ильско-Хадыжинской нефти в проточной установке над катализатором $Pt — SiO_2$ и обоснован выбор режима процесса [480°, 20 *атм*, объемная скорость подачи бензина v — 1 $ч^{-1}$ и молярное отношение циркулирующего водорода к исходному продукту (H_2 : HC) как 7 — 9 : 1]. При соблюдении этих условий имел место наибольший выход ароматических углеводородов преимущественно за счет дегидрогенизации шестичленных цикланов и наблюдалось наименьшее развитие нежелательных реакций гидрокрекинга углеводородов. Однако стабильность катализатора 0,5% $Pt — SiO_2$ оказалась сравнительно небольшой и после 300 *ч* работы активность его начала снижаться.

В последнее время особенно важное значение приобретает вопрос о разработке активных и стабильных, не требующих регенерации катализаторов реформирования бензинов (с целью получения концентратов ароматических углеводородов и высококачественных авто- и авиатоплив) [2, 3]. В работах [4,5] двоих из авторов было показано, что катализатор 0,5% $Pt — Al_2O_3$ обладает хорошей дегидрирующей и изомеризующей активностью. Так, при контактировании в проточной установке метилциклогексана при 460° и 20 *атм* он претерпевал дегидрогенизацию с образованием толуола (82,1%) и лишь в незначительной степени — изомеризацию со сжатием цикла. В тех же условиях этилциклопентан претерпевал изомеризацию с расширением цикла (выход толуола составлял 44%).

В настоящей работе нами были исследованы активность и стабильность катализатора 0,5% $Pt — Al_2O_3$ в условиях реформирования фракции с т. кип. 95—115° бензина Ильских нефтей (близкой по составу к фракции с т. кип. 96—114°, результаты превращения которой изложены ранее (I)]. Кроме того, в связи с все возрастающим значением, которое приобретают нефти Второго Баку, нами было изучено превращение фракции с т. кип. 85—138° бензинов этих нефтей (более бедных по составу нафтеновыми углеводородами, чем соответствующие фракции Ильско-Хадыжинских нефтей) над тем же катализатором и ранее [1] исследованным катализатором 0,5% $Pt — SiO_2$ при более жестком температурном режиме, чем применявшийся при реформировании бензинов Ильских нефтей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализатор №1 (0,5 % Pt — Al_2O_3). Окись алюминия в форме цилиндриков диаметром 3 *мм* и высотой 5 *мм* прокаливалась и пропитывалась раствором платинохлористоводородной кислоты. Катализатор высушивался и восстанавливался в токе водорода. Подробности приготовления катализатора приведены в одной из предыдущих работ [5]. Удельная поверхность катализатора (определенная по адсорбции бензола при 0°) составляла 70 *м²/г*, а исходной окиси алюминия — 90 *м²/г* [5]. В реактор загружалось ~300 *мл* катализатора.

Катализатор №2 (0,5% Pt — SiO_2). Силикагель (с Воскресенского химкомбината) предварительно измельчался до зерен диаметром 1,5—2,5 *мм*, подвергался специальной обработке и прокаливался. Далее он пропитывался раствором платинохлористоводородной кислоты, высушивался и восстанавливался в токе водорода. Подробности приготовления катализатора см. также в предыдущей работе [5]. Удельная поверхность катализатора (определенная по адсорбции бензола при 0°) составляла 220 *м²/г*, а исходного силикагеля 195 *м²/г* [5]. В реактор загружалось ~300 *мл* катализатора.

Определение рентгеноструктуры катализаторов *. Образцы сняты на излучение Cr K_α = 2,285 Å; пленка Агфа—Лауфильм; экспозиция 12 *ч*; 30 kV, 12 mA (ванадиевый фильтр). Измельченные образцы были помещены в целлулоидные капилляры диаметром 0,87 *мм*. Полученные результаты сводятся к следующему: катализатор № 2 (0,5% Pt—SiO_2) на рентгенограмме не дал линий, соответствующих платине. Катализатор № 1 (0,5% Pt—Al_2O_3) дал очень широкие диффузные линии, которые соответствуют линиям γ-окиси алюминия, причем межплоскостные расстояния практически не отличаются от табличных для γ-Al_2O_3. Однако отражения от плоскостей с индексами 400 (1,99 Å) и 440 (1,39 Å) очень близки к отражениям от плоскостей 200 и 220: d_{200} для Pt равно 1,95 Å; d_{220} для Pt равно 1,38 Å. Полученные на рентгенограммах линии дают основания для суждения о присутствии кристаллической γ-Al_2O_3. Не исключена также вероятность присутствия кристаллической платины, поскольку в предыдущих работах [6, 7] было показано, что, например, на активированном угле этот металл находится в кристаллическом состоянии и при более низких его концентрациях.

Характеристика исходных фракций бензина

1) Фракция с т. кип. 95—115°, выделенная из бензинов Ильских нефтей, имела: n_D^{20} 1,4116 и d_4^{20} 0,7455; содержание ароматических углеводородов составляло 9,0 объемн. % и серы 0,016 вес. %.

Разгонка по Энглеру

Начало. кип.	95,0°	95%	106,5°
10%	101,5°	97,5%	108,5°
50%	103,5°	Конец кип.	115°
90%	105°		

Групповой углеводородный состав фракции: нафтеновые углеводороды 39,0%, парафиновые 51,2%, ароматические 9,8%.

2) Фракция с т. кип. 85—138° прямогонных бензинов Второго Баку имела: n_D^{20} 1,4506 и d_4^{20} 0,7212; содержание ароматических углеводородов составляло 7,2 объемн. % и серы 0,018 вес. %.

---

* Рентгеноструктурный анализ катализаторов проведен А. М. Рубинштейном, за что авторы выражают ему благодарность.

Разгонка по Энглеру

Начало кип.	85°	90%	116°
10%	92,0°	95%	132°
50%	100°	Конец кип.	138°

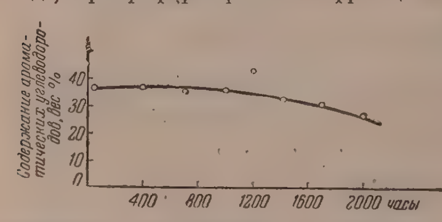
Групповой углеводородный состав фракции: нафтеновые углеводороды 26,7%, парафиновые 65,3%, ароматические 8,0%.

Аппаратура. Опыты реформирования проводились в блочном реакторе, снабженном электронагревом с автоматическим регулированием температуры в пределах $\pm 2°$. Замер и регулирование температуры осуществлялись при помощи термопар и электронных потенциометров. Каталитическая трубка из нержавеющей стали ЭЯ1Т с внутренним диаметром 40 *мм* и высотой 800 *мм* была установлена в алюминиевом блоке, выдерживающем температуру до 500°. Подробное описание аппаратуры установки проточного типа, работающей при давлении до 50 *атм* с рециркуляцией газообразных продуктов, приведено в предыдущем сообщении [1].

Проведение опытов. Температура в реакторе повышалась до требуемой опытом при пропускании слабого тока водорода, после чего давление водорода также соответственно повышалось. Далее включался насос для подачи бензина с заранее отрегулированной скоростью и циркуляционный газовый насос (при этом устанавливалось заданное опытом соотношение водорода и исходного продукта H_2 : НС). Исходный бензин пропускался над катализатором в течение 1—2 *ч* (предопытный период); за это время устанавливались скорость подачи бензина, температура и давление. После удаления жидких продуктов катализа, накопившихся в предопытный период, проводились опыты с длительным испытанием активности и устойчивости катализаторов.

Анализ жидких и газообразных продуктов катализа. Так же, как и для исходных продуктов, для катализатов определялись коэффициенты лучепреломления, удельный вес, содержание в них ароматических углеводородов (сернокислотным методом) и сернистых соединений, а также проводилась разгонка катализатов по Энглеру. Газообразные продукты анализировались в аппарате Орса—Лунге и состояли преимущественно из водорода (до 98%).

Катализатор № 1 (0,5% Pt—Al_2O_3) был исследован на стабильность, активность и селективность (преимущественную способность к ароматизации сравнительно с процессами гидрогенолиза, изомеризации и т. д.) при реформировании фракции с т. кип. 95—115° бензина Ильских нефтей и на активность при реформировании фракции с т. кип. 85—138° бензинов нефтей Второго Баку.



Изменение содержания ароматических углеводородов в катализате в зависимости от продолжительности работы катализатора, 470—480°; 20 *атм*; $v = 1\ ч^{-1}$; 9H_2 : НС

Катализатор № 2 (0,5% Pt—SiO_2) был исследован на активность и селективность при превращении фракции с т. кип. 85—138° бензинов нефтей Второго Баку.

Результаты опытов по реформированию фракции с т. кип. 95—115° на катализаторе № 1 представлены в табл. 1 и на графике.

Как следует из данных, приведенных на графике и в табл. 1, катализатор № 1 на протяжении 2000 *ч* сохранял достаточно высокую активность и селективность. Содержание ароматических углеводородов в катализате оставалось почти на неизменном высоком уровне (35—36%) в течение 1100 *ч* и только за последующие 900 *ч* концентрация их упала постепенно до 25%. При этом температура процесса не превышала 480° (в среднем 470°). В дальнейшем «пробег» катализатора был продолжен, причем

Таблица 1

Выход и состав катализатов при реформировании фракции с т. кип. 95—115° Ильской нефти

(470—480°; $v = 1$ *ч*$^{-1}$; 20 *атм*; $9H_2$: НС)

№ по пор.	Наименование	Продолжительность пробега в часах				
		до 100	100—500	500—1000	1000—1500	1500—2000
1	Выход жидкого катализата (на исходн. фракцию) в вес.%	91,0	92,4	90,0	94,0	92,0
2	Начало кипения в °С	96	96	97	95	97
	Конец кипения в °С	120	124	123	121	121
3	Удельный вес катализата d_4^{20}	0,7678	0,7674	0,7680	0,7674	0,7664
4	Выход газа (на исходный продукт в вес.%)	0,7	0,7	0,7	1,6	0,9
5	Потери в вес.%	8,2	6,9	9,3	8,0	7,1
6	Состав катализата в вес.%					
	а) ароматические углеводороды	36,0	36,0	35,0	32,0	25,4
	б) нафтены и парафины	64,0	64,0	65,0	68,0	74,6
7	Состав рециклового газа в объемн. %					
	а) водород	98	98	98	98	98
	б) предельные углеводороды C_1—C_4	2	2	2	2	2
8	Содержание серы в катализате в вес.%	0,006	0,005	0,007	0,006	0,007

наблюдалось некоторое снижение активности катализатора, что привело к небольшому понижению содержания ароматических углеводородов в катализате до 23%. Повышение температуры до 490—500° стабилизовало содержание ароматических углеводородов в катализате на протяжении почти 800 *ч* на уровне 25—26 вес. %. Вследствие недостаточности охлаждения конденсационной системы проточной водой, при отсутствии возможности применения других охладительных агентов, наблюдались заметные потери катализата, составлявшие в отдельных случаях до 9%, чем объясняется недостаточно высокий его выход.

В процессе реформирования фракции наблюдалось весьма незначительное газообразование. Выход газа не превышал 1,6% в пересчете на исходный продукт, причем циркулирующая газовая смесь содержала до 98% водорода. Последнее обстоятельство говорит о высоких селективных качествах катализатора. Помимо потерь бензина вследствие значительного газообразования, наблюдающегося, например, в процессе гидроформинга [8], и достигающего 15% и выше, присутствие углеводородов в рецикловых газах снижает парциальное давление водорода и тем самым ухудшает условия работы катализатора, приводя к усиленному коксообразованию [9]. Как показали результаты анализа отработанного катализатора № 1, содержание углерода в катализаторе составляло всего 0,46%, что свидетельствовало о весьма незначительном процессе коксообразования. Следует также отметить, что сернистые соединения, содержащиеся в исходной фракции в количестве 0,016% (в пересчете на серу), не дезактивируют наш катализатор. Содержание серы в катализате падает в среднем до 0,006% (т. е. почти в три раза по сравнению с ее содержанием в исходной фракции). Таким образом, катализатор № 1 проводил и обессеривание фракции с т. кип. 95—115°.

В процессе работы над одним объемом катализатора было пропущено 2460 объемов бензина, т. е. на 1 *г* Pt подверглось реформированию 755 *л* исходной фракции *. Судя по результатам разгонки, фракционный состав

* Количество катализатора, содержащего 0,5% Pt, составляло 320 *мл* или (при насыпном весе 0,67) — 212 *г*: количество Pt составляло 1,07 *г*, а количество пропущенного бензина 808 *л*.

катализатов на протяжении всего периода работы катализатора весьма не на много отличался от фракционного состава исходного продукта, что лишний раз указывает на незначительное присутствие в катализате низкокипящих парафиновых углеводородов, а следовательно, и на небольшой удельный вес реакций гидрокрекинга в условиях принятого режима.

Реформирование фракции с т. кип. 85—138° бензинов Второго Баку проводилось на катализаторах № 1 и 2 в следующих условиях: 495—500°, 20 *атм*; v — 1 *ч*$^{-1}$ и $9H_2:HC$. Катализаторы в количестве ~300 *мл* загружались в блочный контактный реактор и проведение опытов происходило согласно описанному выше. Данные о выходе и составе катализатов и газообразных продуктов (после 100 *ч* непрерывной работы катализаторов) помещены в табл. 2.

Таблица 2

Выход и состав катализатов при реформировании фракции с т. кип. 85—138° бензинов Второго Баку

(495—500°; $v = 1$ *ч*$^{-1}$; 20 *атм*; $9H_2:HC$)

Наименование	Катализатор № 1 (0,5% $Pt-Al_2O_3$)	Катализатор № 2 (0,5% $Pt-SiO_2$)
1 Выход катализата на исходную фракцию в вес.%	95	90,0
2 Начало кипения в °С	59	53
3 Конец кипения в °С	140	152
4 Удельный вес катализата d_4^{20}	0,7400	0,7321
5 Состав катализата в вес.%		
а) ароматические углеводороды	29,2	23,1
в том числе:		
бензол	3,2	5,4
толуол	15,2	12,6
ксилолы + этилбензол	10,8	5,1
б) нафтены и парафины	70,8	76,9
6 Состав рециклового газа в объемн.%		
а) водород	96,5	90,6
б) предельные углеводороды C_1-C_4	3,5	9,4

Согласно данных табл. 2, максимальный выход катализата с большим содержанием ароматических углеводородов наблюдался при пропускании фракции с т. кип. 85—138° над катализатором № 1 (0,5% $Pt-Al_2O_3$). При этом газообразование было значительно меньшим, чем в случае катализатора № 2 (0,5% $Pt-SiO_2$), что подтверждается результатами анализа рецикловых газов. Очевидно, снижение выхода катализата с 95 до 90% в случае применения катализатора № 2 происходит за счет повышенного газообразования. Усиление реакций гидрокрекинга углеводородов на катализаторе № 2 можно объяснить значительно большей (почти в 3 раза) удельной поверхностью этого катализатора по сравнению с удельной поверхностью катализатора № 1. Вероятность такого предположения подтверждается тем, что, например, в работах Чапетта и др. [10], снижение гидрокрекирующей активности Ni-алюмосиликата достигалось соответствующим уменьшением его удельной поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Изучены активность и стабильность катализатора 0,5% $Pt-Al_2O^3$ условиях реформирования фракции с т. кип. 95—115° бензина Ильских нефтей. Показано, что при выбранных условиях проведения процесса катализатор сохранял стабильность при достаточно высокой активности на протяжении 2000 *ч*.

2. Проведено сравнительное изучение каталитических свойств двух платиновых катализаторов в условиях реформирования фракции с т. кип. 85—138° бензинов Второго Баку. При этом установлено, что катализатор 0,5% $Pt—Al_2O_3$ обладает значительным преимуществом (больший выход ароматических углеводородов при меньшем газообразовании) по сравнению с катализатором 0,5% $Pt—SiO_2$.

3. Показана возможность применения катализатора 0,5% $Pt—Al_2O_3$ для реформирования узких бензиновых фракций с целью получения ароматических углеводородов. Катализатор обладает слабо выраженными гидрокрекирующими свойствами, чем выгодно отличается от катализаторов, применяемых в гидроформинг-процессе.

Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, М. А. Ряшенцева и Н. Ф. Кононов, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1223.
2. J. G. Echouse, Petrol. Eng. 26, № 4, C-26 (1954).
3. J. C. Dart, A. G. Oblad, H. Heinemann, Erdöl u. Kohle, N 1, 9 (1955).
4. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Е. Д. Тулупова и Ю. П. Егоров, ДАН 99, 777 (1954).
5. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова, Т. П. Юдкина и А. Е. Агрономов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 501.
6. А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН 62, 497 (1948).
7. А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев и Н. И. Шуйкин, ДАН 67, 287 (1949).
8. C. W. Tyson, Fourth World Petrol. Congress, Proceedings, Sect. III/D, Rome, 1955.
9. В. И. Каржев, Д. И. Орочко и Е. М. Хейфец, Труды ВНИГИ, вып. 2, М.— Л., 1950, стр. 104.
10. F. Morton, Chem. Age 68, 71 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 12

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, В. В. КОРШАК и Т. В. СМИРНОВА

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ *

СООБЩЕНИЕ 1. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ХЛОРИСТОГО МЕТИЛЕНА С ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОЛА

Ранее [1] были описаны результаты исследования поликонденсации хлористого метилена с бензолом в присутствии хлористого алюминия и показано, что поликонденсация в этом случае протекает иначе, чем поликонденсация 1,2-дихлорэтана с бензолом. В других работах было выяснено влияние наличия заместителей в ароматических углеводородах на течение поликонденсации этих углеводородов с 1,2-дихлорэтаном [2—5]. С целью выяснения влияния наличия заместителя в ароматических углеводородах на течение процесса поликонденсации этих углеводородов с хлористым метиленом нами было предпринято настоящее исследование. В качестве замещенных ароматических углеводородов были выбраны фторбензол, хлорбензол и бромбензол. Методика проведения опытов была такая же, как и в случае поликонденсации хлористого метилена с бензолом [1]. Реагирующие вещества были взяты в эквимолекулярных соотношениях; концентрация хлористого алюминия составляла 9 мол. % от ароматического углеводорода. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Поликонденсация хлористого метилена с моногалоидопроизводными бензола

Исходный ароматический углеводород	Низкомолекулярный продукт поликонденсации и выход в % от теорет.	Высокомолекулярный продукт поликонденсации и выход в % от теорет.	Молекулярный вес продукта поликонденсации
Фторбензол	Дифтордифенилметан, 19,6	Поли(фторфенилен)метил, 40,7	1940
Хлорбензол	Дихлордифенилметан, 12,0	Поли(хлорфенилен)метил, 52,5	1920
Бромбензол	*p*-Дибромбензол*, 11,0	Поли(бромфенилен)метил, 38,4	2510

* Продукт побочной реакции.

Ни в одном случае не наблюдалось образования трехмерных нерастворимых продуктов. Можно предполагать, что это происходит или вследствие малой активности галоидопроизводных бензола, или за счет образования дигидроантраценовых циклов внутри растущей цепи поли (галоидфенилен) метила. Молекулярные веса полученных поли(галоидфенилен)метилов низкие, что может быть объяснено обрывом роста цепи полимера

* Предыдущие сообщения этой серии опубликованы в серии «Из области высокомолекулярных соединений».

за счет образования на ее концах дигидроантраценовых циклов. Анализ фракций, полученных в результате обработки полимеров горячим спиртом, показывает, что образование дигидроантраценовых циклов, по-видимому, имеет место, так как результаты анализа фракций, не растворимых в спирте, хорошо согласуются с величинами, вычисленными для элементарных звеньев,

$$\cdots\left[C_6H_2X\right]\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}\!\!>\!\!\left[C_6H_2X\right]CH_2\cdots$$

где X — атом галоида, положение которого неизвестно.

Результаты анализа поли(галоидфенил)метилов и вычисленное содержание отдельных элементов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика продуктов поликонденсации хлористого метилена с галоидопроизводными бензола

	Исходный ароматический углеводород	
	фторбензол	хлорбензол
Фракция, растворимая в спирте		
Найдено в %: C	77,60	67,25
	77,46	67,52
H	4,72	4,20
	4,43	4,24
X	17,22	27,84
	17,35	27,75
Молекулярный вес	820	1050
Вычислено для		
$—C_6H_3XCH_2—$, в %: C	77,77	67,48
H	4,66	4,04
X	17,57	28,48
Фракция, не растворимая в спирте		
Найдено в %: C	80,36	69,59
	80,26	69,80
H	4,33	4,00
	4,38	4,03
X	14,54	26,18
	14,67	26,40
Молекулярный вес	1790	3450
Вычислено для $\cdots\left[C_6H_2X\right]\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}\!>\!\left[C_6H_2X\right]CH_2\cdots$, %		
C	78,94	68,73
H	4,42	3,84
X	17,04	27,43

Из табл. 2 видно, что растворимые и не растворимые в спирте фракции различаются по своему составу, причем нерастворимые фракции содержат углерода больше, чем растворимые в спирте, что может быть объяснено наличием в цепи не растворимых в спирте полимеров дигидроантраценовых циклов. Фракции, не растворимые в спирте, состоят, по-видимому, в основном из звеньев

$$\cdots\left[C_6H_2X\right]\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}\!\!>\!\!\left[C_6H_2X\right]CH_2\cdots$$

а фракции, растворимые в спирте,— из звеньев...$C_6H_3XCH_2$....., где X — галоид.

При реакции поликонденсации хлористого метилена с галоидопроизводными бензола помимо высокомолекулярных продуктов образуются низкомолекулярные продукты начальной стадии поликонденсации. В случае поликонденсации хлористого метилена с фторбензолом было выделено жидкое вещество с т. кип. 103—104° (4 *мм*), являющееся по результатам элементарного анализа дифтордифенилметаном

Найдено %: C 76,87; 76,69; H 5,28; 5,07
$C_{13}H_{10}F_2$. Вычислено %: C 76,45; H 4,94

Установить строение дифтордифенилметана не удалось.

В случае поликонденсации хлористого метилена с хлорбензолом в качестве низкомолекулярного продукта начальной стадии реакции поликонденсации был выделен дихлордифенилметан в виде жидкости с т. кип. 139—142° (4 *мм*). Найденное содержание хлора в нем хорошо согласуется с вычисленным

Найдено %: Cl 30,10; 29,80
$C_{13}H_{10}Cl_2$. Вычислено %: Cl 29,91

Дихлордифенилметан был окислен хромовым ангидрином; в результате окисления был получен продукт, содержание хлора в котором приближается к содержанию хлора в дихлорбензофеноне

Найдено %: Cl 27,58; 27,76
$C_{13}H_8OCl_2$. Вычислено %: Cl 28,24

Однако температура плавления полученного продукта окисления, равная 100—101,5°, не совпадает с температурой плавления ни одного из известных изомеров дихлорбензофенона. Так, в литературе указаны следующие температуры плавления дихлорбензофенонов [6]:

Изомер	Т. пл. в °C
o, o'-	45—46
m, m'-	123,8—124,9
m, o'-	Масло
o, p'-	62—65
m, p'-	112,6—113,4
p, p'-	146

По-видимому, полученный нами продукт окисления дихлордифенилметана является смесью двух или большего числа изомеров дихлорбензофенона, трудно разделимой методом кристаллизации.

При поликонденсации хлористого метилена с бромбензолом основным низкомолекулярным продуктом реакции оказался *p*-дибромбензол. Образование его объясняется переходом атома брома от одной молекулы бромбензола к другой под влиянием хлористого алюминия. Еще в 1882 г. Думрейхер [7] наблюдал образование дибромбензола и бензола при нагревании бромбензола с хлористым алюминием. При поликонденсации хлористого метилена с бромбензолом под влиянием хлористого алюминия происходит частичное превращение бромбензола в дибромбензол, который и был нами выделен. Это превращение происходит, по-видимому, в основном в начале процесса поликонденсации, когда концентрация бромбензола велика; однако не исключена возможность образования дибромбензола и на более поздних стадиях процесса поликонденсации, Аналогичный переход галоида происходит и при поликонденсации 1,2-дихлорэтана с *o*-дихлорбензолом[4]. *p*-Дибромбензол идентифицировался по температуре плавления, отсутствию депрессии температуры плавления при смешивании с *p*-дибромбензолом, молекулярному весу и содержанию брома

Найдено %: Br 66,58; 66,60; M 233,0; 229,2
$C_6H_4Br_2$. Вычислено %: Br 67,76; M 235,93

Наряду с *p*-дибромбензолом в качестве низкомолекулярного продукта реакции образуется дибромдифенилметан, окислением которого был получен дибромбензофенон с т. пл. 125—128°

Найдено %: Br 46,75; 47,30
$C_{13}H_8OBr_2$. Вычислено %: Br 47,01

По литературным данным наиболее близкую температуру плавления, равную 130°, имеет 3,4-дибромбензофенон [8].

Переходом атомов брома от одних молекул ароматических соединений к другим в присутствии хлористого алюминия объясняется пониженное содержание брома в высокомолекулярных продуктах поликонденсации.

Фракция полимера, растворимая в горячем спирте, имела состав (в %): C 50, 59; 50,87; H 3,49; 3,37; Br 45,60; 45, 42; а фракция, не растворимая в горячем спирте, содержала (в %): C 59,62; 59,70, H 3,20; 3,45; Br 36,60; 36,82. Вычисленный состав для элементарного звена $C_6H_3BrCH_2$ (в %): C 49, 74; H 2,98; Br 47,28, а для элементарного звена

CH_2 $CH_2 \cdots$ (в %)
Br CH_2 Br

C 51,46; H 2,88; Br 45,66.

Таким образом, в результате проведенного исследования можно сказать, что моногалоидные производные бензола вступают в реакцию поликонденсации с хлористым метиленом в присутствии хлористого алюминия. Поликонденсация в этих случаях протекает так же, как и поликонденсация хлористого метилена с бензолом, за исключением реакции с участием бромбензола, которая осложняется побочными реакциями перехода галоида от одних молекул ароматических соединений к другим. Существенного влияния на течение процесса поликонденсации наличие атома галоида не оказывает — молекулярный вес и выходы продуктов поликонденсации мало отличаются от наблюдающихся при поликонденсации хлористого метилена с бензолом (I). Несколько изменяется характер получающихся смол и вместо хрупкого твердого продукта, образующегося в случае поликонденсации хлористого метилена с бензолом, при поликонденсации хлористого метилена с галоидопроизводными бензола получаются вязкие жидкие смолы.

ВЫВОДЫ

Изучена поликонденсация хлористого метилена с моногалоидопроизводными бензола — фтор-, хлор- и бромбензолом.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
30.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 375.
2. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 859.
3. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1095.
4. Г. С. Колесников и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1100.
5. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, М. А. Андреева и А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 114.
6. H. L. Haller и др. J. Am. Chem. Soc. 67, 1591 (1945).
7. O. Dumreicher, Ber. 15, 1886 (1882).
8. F. Kunskell, Ber. 37, 3484 (1904).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 12

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

С. Л. КИПЕРМАН, А. А. БАЛАНДИН и И. Р. ДАВЫДОВА

О ВЛИЯНИИ НА АКТИВНОСТЬ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ТОНКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПУТЕМ ВИБРАЦИОННОГО ПОМОЛА

Скелетные катализаторы, полученные выщелачиванием соответствующих сплавов, в настоящее время находят широкое применение, особенно при проведении реакций в жидкой фазе. Однако при этом обычно не обращается достаточного внимания на такой существенный фактор, как влияние дисперсности катализаторов на их активность, тем более, что данные катализаторы применяются в большинстве случаев в порошкообразном виде. Для выяснения влияния дисперсности катализаторов на их активность нами был использован метод тонкого измельчения никель-алюминиевых сплавов при помощи вибрационного помола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный сплав, содержащий 50% никеля, был измельчен в выбромельнипе *. Выщелачивание производилось в двукратном избытке 25%-ного NaOH (х. ч.) на холоду, с последующим 2-часовым нагреванием при 100° и отмыванием в токе очищенного водорода.

Определение размеров частиц производилось до и после выщелачивания, путем седиментационного анализа, при помощи чувствительной вольфрамовой спирали, растяжение которой контролировалось катетометром. В качестве диспергирующей жидкости применялись вода и глицерин. Определение удельной поверхности катализаторов производилось методом адсорбции пальмитиновой кислоты из спиртовых растворов [1], приводящим к величинам, согласующимся с величинами, полученными методом Брунауэра—Эммета—Теллера.

Таблица

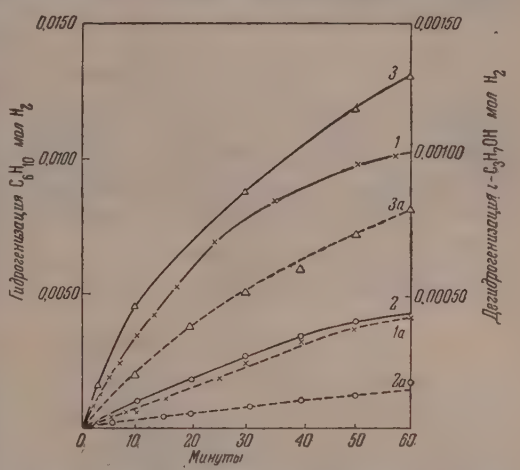
Измельчение	Преобладающий радиус частиц в μ		Уд. поверхн. в $м^2/г$	Удельная активность, $к \cdot 10^{11}$ *мол/см²/сек*	
	до выщелачивания	после выщелачивания		гидрог. C_6H_{10}	дегидр. i-C_3H_7OH
Обычное	100—150	70—125	34	1,53	3,92
Вибропомол	3	3	48	6,24	6,22

Как видно из таблицы, образцы, подвергнутые вибропомолу, резко отличаются от исходных, приближаясь по порядку величины размеров частиц к минимальным размерам крупных пор; выщелачивание мало влияет на размеры мелких частиц.

Для характеристики активности катализатора были избраны реакции гидрогенизации циклогексена в растворе этилового спирта и дегидрогенизации изопропилового спирта. Исходные вещества: циклогексен, т. кип. 83° (762 *мм*); n_D^{21} 1,4451; абсолютный этиловый спирт, т. кип. 77,5—78,0° (750 *мм*); n_D^{20} 1,3618; абсолютный изопропиловый спирт: т. кип. 81,0—81,5° (754 *мм*); n_D^{20} 1,3780. Реакции изучались в цельнопаянном термостатированном сосуде, снабженном двумя холодильниками, укрепленном на аппарате для встряхивания. О ходе реакции судили по убыли или выделе-

* Вибрационный помол производился во Всесоюзном институте строительных материалов (ВНИИТИСМ) под руководством Р. Л. Каюшиной, которой мы, приносим глубокую благодарность.

нию водорода. Гидрогенизация циклогексена изучалась в 2,5 и 5%-ных растворах этилового спирта на 0,25 и 0,5 *г* катализатора, свежеприготовленного или после длительного хранения, при температуре 25° и скорости качаний сосуда 400—800 в минуту, обеспечивающей отсутствие внешнедиффузионного торможения. Реакция дегидрогенизации изопропилового спирта изучалась при температуре его кипения в том же приборе, при скорости качаний 700—800 в минуту, когда внешнедиффузионное торможение мало сказывалось. Перед началом реакции катализатор в течение длительного времени насыщался очищенным водородом. Количество катализатора точно дозировалось при помощи ранее разработанной методики [2]. Как видно из графика, активность катализаторов, подвергшихся вибропомолу, значительно выше, чем катализаторов, подвергшихся обычному измельчению.



Фиг. Влияние выбрационного помола на активность катализатора. ------ обычно измельченный катализатор; — тонкоизмельченный катализатор; *1* и *1а* — гидрогенизация C_6H_{10}; *2* и *2а* — гидрогенизация C_6H_{10} после длительного хранения катализатора; *3* и *3а* — дегидрогенизация i-C_3H_7OH

Реакцию в жидкой фазе при достаточном перемешивании мы можем рассматривать как аналогичную реакции в газовой фазе в статической системе. Поэтому из кривых, выражающих зависимость количества образующегося продукта x от времени t, можно найти значения скорости реакции dx/dt, определяя угол наклона касательных в разных точках. Анализ кривых, вычерченных в большом масштабе, показывает, что вначале реакция гидрогенизации протекает по нулевому порядку в отношении циклогексена, при постоянной концентрации водорода, за счет непрерывного пополнения убыли его из раствора. После начального участка имеет место замедление скорости реакции, большее или меньшее — в зависимости от активности катализатора, по-видимому, обусловленное идущей параллельно на поверхности реакции «необратимого катализа» [3], с образованием бензола, который гидрируется медленно, практически выводя из строя все большую часть поверхности. Как показали специальные опыты, бензола в жидкой фазе нет, но предварительное промывание бензолом катализатора снижает его активность. Отравляющее действие бензола на никелевый катализатор наблюдалось в ряде работ [4—6]. Активность катализатора мы можем характеризовать поэтому величинами констант, вычисляемых из начальных скоростей нулевого порядка. В случае дегидрогенизации также наблюдается вначале нулевой порядок реакции, с последующим замедлением, что будет рассмотрено в отдельной работе. В таблице сопоставлены величины констант скорости обеих реакций, в зависимости от измельчения, отнесенные к единице поверхности катализатора.

Найденный эффект влияния вибропомола на активность катализатора для своего объяснения требует дальнейших исследований. В настоящее время можно высказать следующие соображения: 1) активность может увеличиваться вследствие изменения микрошероховатости поверхности, за счет появления дислокаций, происходящих при механической обработке металла. Вследствие быстрой латеральной диффузии могут оказаться доступными места, расположенные в глубоких порах; 2) с другой стороны, в образцах, измельченных обычным образом, часть внутренних пор может оказаться недоступной для реакции. В результате тонкого измельчения происходит раскрытие внутренней поверхности. Поскольку мы достигли дисперсности, приближающейся к размерам больших пор, приближенно считаем, что при этом достигается полная доступность внутренней поверхности для обычной диффузии. Тогда можно рассчитать степень использования f поверхности катализатора при помощи соотношений, вытекающих из работы Уилера [7], из сравнения начальных скоростей реакции на обычном и тонкоизмельченном катализаторах, причем $f = \frac{1}{2^{n/2}h}$, где n — порядок реакции; h — безразмерный параметр, зависящий от эффективного коэффициента диффузии в порах D, диаметра зерен a, среднего радиуса поры r и «собственной» константы скорости k, характеризующей активность единицы поверхности «непористого» катализатора при единичной концентрации (концентрацию C в устье пор считаем равной объемной), $h \approx \frac{a}{3}\sqrt{\frac{kC^{n-1}}{rD}}$. Отсюда приближенно оцениваем величину коэффициента диффузии

C_6H_{10} в порах катализатора, приняв ориентировочно $r \approx 1\ \mu$. Подставляя соответствующие величины, получаем $D = 6{,}7 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*. Из другого критерия работы [7] для статической системы $hth \cdot h = \frac{0{,}693\, a^2 V_R}{18\, D t_{1/2} V_g W}$, где $t_{1/2}$ — время половинного превращения; W — вес катализатора; V_R — общий объем; V_g — объем пор, подставляя $t_{1/2} = 4200$ *сек*; $W = 0{,}25$ *г*; $V_R = 40$ *см³*; $V_g = 0{,}06$ *см³/г*; $h \approx 4$, получаем $D \approx 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*. Учитывая порядок величины коэффициентов диффузии в жидкой фазе 10^{-5}—10^{-6} *см²/сек* и приближенность расчета, можно считать полученные результаты расчета близкими к действительности.

В работе принимала участие лаборант Г. И. Брусова.

ВЫВОДЫ

Активность и удельная активность скелетных никелевых катализаторов, предварительно подвергнутых тонкому измельчению путем вибрационного помола, в реакциях гидрогенизации циклогексена и дегидрогенизации изопропилового спирта в жидкой фазе выше активности катализаторов, измельченных обычным образом, что связано, по-видимому, с изменением микрошероховатости поверхности или с наличием внутреннего диффузионного торможения.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. C. Smith, J. F. Fuzek, J. Am. Chem. Soc. 68, 229 (1946).
2. С. Л. Киперман и И. Р. Давыдова, Зав. лаб.(в печати)
3. Н. Д. Зелинский, Избр. труды, Изд. АН СССР, М., 1941, стр. 195.
4. А. А. Алчуджан, и А. А. Введенский, ЖОХ 16, 415 (1946).
5. А. А. Баландин и С. Л. Киперман, ДАН 63, 387 (1948).
6. Б. Д. Полковников, Диссертация, ИОХ АН СССР, 1957.
7. Э. Уилер, сб. «Катализ, Вопросы теории и методы исследований», ИЛ, М., 1955, стр. 479.

В. И. ЛОДОЧНИКОВА, Е. М. ПАНОВ и К. А. КОЧЕШКОВ

α-НАФТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КЛАССА $ArPbX_3$

Свинцовоорганические соединения, содержащие α-нафтильную группу, мало изучены. Описано в литературе несколько представителей смешанного типа, например $(C_6H_5)_3Pb(\alpha\text{-}C_{10}H_7)$ [1], $(C_6H_5)_2Pb(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2$ [2], $(C_2H_5)_3Pb(\alpha\text{-}C_{10}H_7)$ [3] и с 6—10%-ным выходом выделен при действии бромистого α-нафтилмагния (соответственно α-нафтиллития) на хлористый свинец три-α-нафтилсвинец [4].

Располагая на основе наших исследований [5, 6] двумя методами получения свинцовоорганических соединений класса $ArPbX_3$, мы получили по одному из них ряд ранее недоступных соединений и в α-нафтильном ряду

$$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2Hg + Pb(OOCR)_4 \rightarrow \alpha\text{-}C_{10}H_7Pb(OOCR)_3 + \alpha\text{-}C_{10}H_7HgOOCR,$$

где OOCR — остаток уксусной или изомасляной кислоты.

При действии аммиака на триацетат получена α-нафтилплюмбоновая кислота, а путем переацидирования триацетат переведен в трибензоат. α-Нафтильные производные класса $ArPbX_3$ — слегка желтоватые вещества, растворимые (за исключением α-нафтилплюмбоновой кислоты) в органических растворителях и не растворимые в воде (гидролиз).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триацетат α-нафтилсвинца. К раствору 4,9 *г* (1 *мол* + 15% избытка) тетраацетата свинца в 50 *мл* сухого хлороформа, подкисленного несколькими каплями уксусной кислоты, прибавляли небольшими порциями 5 *г* (1 *мол*) ди-α-нафтилртути. Смесь становится коричнево-красной; через полтора часа реакция закончена. К охлажденному до 0° раствору приливали по каплям 1 эквивалент хлористого водорода в 4,9 *мл* спирта. Выпавший осадок отфильтровывали; он весит 3,5 *г* (87%) и представляет собой хлористую α-нафтилртуть с т. пл. 191°. Литературные данные: т. пл. 191° [7]. Фильтрат оставляли в вакуум-эксикаторе до удаления растворителя. Коричневый остаток кристал-

лизовали из этилацетата с добавлением одной-двух капель уксусной кислоты. Получено желтоватое вещество с т. пл. 168—169°. После повторной кристаллизации температура плавления не меняется; выход 3,1 *г* (55,1%)

Найдено %: Pb 40,66; 40,14
$C_{16}H_{16}O_6Pb$. Вычислено %: Pb 40,52

Определение числа кислотных групп дало 3,1.

Триацетат α-нафтилсвинца — слегка желтоватые пластинки (из этилацетата), хорошо растворимые в метиловом и этиловом спирте, хлороформе, бензоле, ксилоле, ледяной уксусной кислоте.

Триизобутират α-нафтилсвинца. К раствору 1,26 *г* (1 *мол* + 15% избытка) тетраизобутирата свинца в 15 *мл* хлороформа, подкисленного каплей изомасляной кислоты, прибавляли небольшими частями 1 *г* (1 *мол*) ди-α-нафтилртути. Каждую последующую порцию прибавляли после полного растворения предыдущей. Операция занимала 40—45 *мин*. Ртутноорганическое соединение отделяли как обычно. Раствор оставляли на воздухе до полного испарения растворителя. Остаток нацело закристаллизовывается. Получено ∼ 1,2 *г* продукта с т. пл. 95—97°. После перекристаллизации его из смеси гексана с изопентаном температура плавления повышается до 99,5—101° и при дальнейшей перекристаллизации не меняется; выход 0,6 *г* (46%).

Триизобутират α-нафтилсвинца — чуть желтоватое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в этилацетате, умеренно на холоду и хорошо при нагревании в гексане, очень хорошо — в хлороформе, эфире и органических кислотах (уксусной, пропионовой)

Найдено %: Pb 35,27; 35,31
$C_{22}H_{28}O_6Pb$. Вычислено %: Pb 34,78

Число кислотных групп 2,96.

α-Нафтилплюмбоновая кислота. Раствор 2,5 *г* триацетата α-нафтилсвинца в 60 *мл* метанола приливали при механическом перемешивании к 75 *мл* 5%-ного водного аммиака. Реакция протекала с незначительным разогреванием. Реакционную смесь перемешивали 2 *ч* и оставляли до следующего дня. Выпавший осадок отсасывали, промывали водой, один раз эфиром и высушивали в вакууме в течение одного часа при 100°; выход 1,12 *г* (62,6%)

Найдено %: Pb 56,09; 56,32
$C_{10}H_8O_2Pb$. Вычислено %: Pb 56,42

α-Нафтилплюмбоновая кислота представляет собой желтое аморфное вещество; внесенная в пламя горелки сгорает со вспышкой; недостаточно высушенная при смешении с концентрированной серной кислотой воспламеняется. α-Нафтилплюмбоновая кислота почти не растворяется в 50%-ном едком кали и в концентрированной соляной кислоте*; при обработке ледяной уксусной кислотой переходит в триацетат α-нафтилсвинца (см. выше).

Получение триизобутирата α-нафтилсвинца из α-нафтилплюмбоновой кислоты. 0,32 *г* (1 *мол*) α-нафтилплюмбоновой кислоты тщательно растирали с 0,47 *г* (6 *мол*) изомасляной кислоты. Реакционную смесь оставляли в эксикаторе над твердой щелочью. Выделившиеся на следующий день 0,21 *г* кристаллического вещества с т. пл. 97—99,5° после двух кристаллизаций из гексана плавятся при 99,5—101°, что соответствует триизобутирату α-нафтилсвинца, полученному прямым путем (см. выше).

Трибензоат α-нафтилсвинца. К горячему раствору 0,32 *г* (1 *мол*) триацетата α-нафтилсвинца в смеси 5 *мл* сухого бензола и 2,5 *мл* гексана прибавляли 0,23 *г* (3 *мол*) бензойной кислоты, которая быстро растворялась. На следующий день смесь помещали в холодильник до окончания кристаллизации. Осадок отфильтровывали, промывали 3—4 *мл* сухого бензола и высушивали в эксикаторе над парафином. Получено 0,17 *г* (40,5%) вещества с т. пл. 173—174°. При повторной кристаллизации из гексана температура плавления не меняется

Найдено %: Pb 29,86; 29,60
$C_{31}H_{22}O_6Pb$. Вычислено %: Pb 29,71

Трибензоат α-нафтилсвинца — кристаллическое светло-желтое вещество, очень хорошо растворимое в хлороформе; хорошо — в этилацетате или бензоле; в метаноле — плохо на холоду и хорошо при нагревании; в гексане, петролейном эфире растворяется плохо на холоду и умеренно при нагревании. В эфире не растворяется даже при нагревании.

* Вероятно, разложение до двухлористого свинца.

ВЫВОДЫ

Получены впервые α-нафтильные производные класса $ArPbX_3$: триацетат, триизобутират и трибензоат α-нафтилсвинца, а также α-нафтилплюмбоновая кислота и изучены их свойства.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
и
Свердловский государственный
медицинский институт

Поступило
5.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gilman, E. Towne, K. Jones, J. Am. Chem. Soc. 55, 4689 (1933).
2. E. Krause, M. Schmitz, Ber. 52, 2150 (1919).
3. G. Grüttner, Gert. Grüttner, Ber. 51, 1293 (1918).
4. H. Gilman, J. Bailie, J. Am. Chem. Soc. 61, 731 (1939).
5. Е. М. Панов и К. А. Кочешков, ДАН 85, 1037 (1952).
6. Е. М. Панов, В. И. Лодочникова и К. А. Кочешков, ДАН 111, 1042 (1956).
7. А. Н. Несмеянов, ЖРХО 61, 1393 (1929).

З. С. КАГАН

СИНТЕЗ α-КЕТОКИСЛОТ ЧЕРЕЗ АЗЛАКТОНЫ N-АЦИЛ-α-АМИНО-β-АЛКИЛ (АРИЛ) АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И НОВЫЙ СИНТЕЗ α-КЕТО-β-МЕТИЛ-н. ВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Для синтеза α-кетокислот предложен ряд общих методов [1]. Однако хотя некоторые α-кетокислоты, в частности ароматические, обычно получаются конденсацией альдегидов с N-ацилглицинами с образованием азлактонов N-ацил-α-амино-β-арилакриловой кислоты с последующим гидролизом их; этот путь синтеза все же не рассматривается как общий метод. Между тем такой синтез представляет собой общую реакцию и протекает по схеме:

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C=O+HOOC-CH_2-NH_2-R_3\xrightarrow[CH_3COONa]{(CH_3CO)_2O}\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C=C-\underset{|\;\;\;\;\;\;\;\;\;|}{C}=O\;(N\!=\!C(R_3)\!-\!O\text{ ring})\xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C=\underset{NH-R_3}{\underset{|}{C}}-COOH\xrightarrow[NaOH]{HCl\text{ или}}\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>CH-CO-COOH,$$

где R_1 — арил или алкил, R_2 — алкил или H и R_3 — ацил (бензоил или ацетил).

Синтез азлактонов N-бензоиламинокоричных кислот конденсацией ароматических альдегидов с гиппуровой кислотой (N-бензоилглицином) впервые предложен Плохлем [2]. Такая конденсация вератролового альдегида используется в настоящее время для получения азлактона N-бензоиламино-β-(3,4-диметоксифенил)акриловой кислоты [3], в результате щелочного гидролиза которой возникает диметоксифенилпировиноградная кислота [4]. При конденсации 3-индолальдегида возникает, азлактон, гидролизуемый щелочью до индолпировиноградной кислоты [5, 6]. Фенилпировиноградная кислота синтезируется аналогичным путем, но вместо гиппуровой кислоты используется ацетилглицин; азлактон гидролизуется водой до N-ацетоаминокоричной кислоты [7], которая затем расщепляется щелочью [8] или кислотой [9]. Указанный азлактон N-бензоиламинокоричной кислоты получен также действием бензойного ангидрида на фенилсерин [10].

Азлактоны алифатических производных акриловой кислоты использовались для синтеза α-кетокислот в значительно меньшей степени. Так, α-кетоизовалериановая (β, β-диметилпировиноградная) кислота получена гидролизом азлактона, синтезиро-

ванного конденсацией ацетона с гиппуровой кислотой [11, 12]. Такой же азлактон получен конденсацией β-оксивалина с бензойным ангидридом [13]. Азлактон N-бензоил-α-амино-β-метилакриловой кислоты был получен конденсацией *d*,*l*-треонина или *d*, *l*-аллотреонина с бензоилхлоридом в пиридине [14], ацетальдегида с гиппуровой кислотой [14] или α-амино-β-оксимасляной кислоты с бензойным ангидридом [13]. В результате гидролиза этого азлактона получена α-кетомасляная кислота [14]. Таким образом, гидролиз азлактонов является, по-видимому, еще одним общим методом синтеза α-кетокислот.

В процессе изучения биосинтеза валина и изолейцина в зеленом растении, проводимом нами в лаборатории В. Л. Кретовича, возникла необходимость синтезировать кетоаналоги этих аминокислот. Мы проверили синтез указанным методом α-кетоизовалериановой кислоты [11, 12] и попытались синтезировать α-кето-β-метил-н. валериановую (β-метил-β-этилпировиноградную) кислоту.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез α-кетоизовалериановой кислоты. Смесь из 100 *г* гиппуровой кислоты, 250 *г* ацетона, 100 *г* ацетата натрия и 190 *г* уксусного ангидрида (все реактивы предварительно очищались и обезвоживались) прогревалась на водяной бане в течение 6 *ч*. Оранжевая жидкость после охлаждения влита в большое количество воды. Выпавший оранжевый осадок азлактона промыт водой, разбавленным раствором Na_2CO_3, еще раз водой и перекристаллизован из кипящего водного спирта. Получены почти бесцветные игольчатые кристаллы с т. пл. 98—99°. Литературные данные: т. пл. 98—99° [11]; 99—100° [12]; 100,2—101,2° [13]. Из маточного спиртового раствора можно извлечь еще некоторое количество азлактона, разбавляя раствор водой и отфильтровывая осадок; выход 34,5 *г*. 32 *г* этого азлактона гидролизовались в 180 *мл* концентрированной HCl на водяной бане в течение 6 *ч*. Осадок после охлаждения смеси отфильтровывался, а оранжевый фильтрат многократно экстрагировался эфиром. Чуть желтоватый эфирный раствор высушивался над Na_2SO_4, и остаток после отгонки эфира перегонялся в вакууме. α-Кетоизовалериановая кислота имела т. кип. 55° (3 *мм*) или 65° (11 *мм*). Литературные данные: т. пл. 65° (11 *мм*) [12]; 65—69° (10 *мм*) [15]; 65—67° (10 *мм*) [16]; 170—175° при нормальном давлении [17]. Белые пластинчатые кристаллы этой кислоты имели т. пл. 16,5°. Литературные данные: т. пл. 16° [11]; 31° [16]; выход 6,3 *г*. Для получения натриевой соли кристаллы растворялись в небольшом количестве воды, нейтрализовались сухой $NaHCO_3$ и раствор высушивался в вакуум-эксикаторе. Осаждение натриевой соли холодным ацетоном, как это предложено для приготовления пирувата натрия [18], приводит к значительным потерям. 2,4-Динитрофенилгидразон имел т. пл. 194°. Литературные данные: т. пл. 194° [12]; 194—195° [19].

Синтез α-кето-β-метил-н. валериановой кислоты. Синтез проводился так же, как это описано для α-кетоизовалериановой кислоты, но ацетон был заменен метилэтилкетоном (310 *г*). Однако при вливании оранжевой реакционной смеси в большое количество воды осадок не образовывался, а отделялась тяжелая маслянистая оранжевая жидкость, которая после промывания водой, слабым раствором Na_2CO_3 и еще раз водой гидролизовалась в 150 *мл* концентрированной HCl в течение 6 *ч* на водяной бане. Не было сделано попыток выделить кристаллический азлактон. При приливании к этой жидкости кислоты выпадал кристаллический осадок, который растворялся по мере прогревания реакционной смеси. После окончания гидролиза вновь образовавшийся осадок отфильтровывался, а оранжевая жидкость экстрагировалась эфиром, который высушивался и упаривался. Оставшаяся жидкость перегонялась в вакууме. α-Кето-β-метил-н. валериановая кислота имела т. кип. 62—63° (7 *мм*) или 72° (11 *мм*). Литературные данные: т. кип. 72—74° (11 *мм*) [15]; 73° (10 *мм*) [20]; 70—75° (11 *мм*) [21]; 78—80° (12 *мм*) [22]; 84° (15 *мм*) [23]; 90° (21 *мм*) [24]. Температура плавления белых пластинчатых кристаллов 36°. Литературные данные: т. пл. 35° [23]; 34,5—35,5° [15]; 30° [21,22]; 38—40° для оптически активных изомеров этой α-кетокислоты [20]. Выход 3,8 *г*. Натриевая соль приготовлена описанным выше способом Температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона 168°. Литературные данные:т. пл. 168—169° для рацемата этой кислоты [20]; 176° для любого ее стереоизомера [20, 25].

Из других методов синтеза α-кето-β-метил-н. валериановой кислоты [16, 17, 20—25] особое внимание заслуживает метод Виланда [22] благодаря относительной простоте и хорошему выходу и метод, разработанный Мейстером [20] и заключающийся в окислительном дезаминировании *d*-изолейцина или *l*-аллоизолейцина препаратом *d*-аминооксидазы из печени или *l*-изолейцина или *d*-аллоизолейцина препаратом *l*-аминооксидазы из змеиных ядов. В этом случае в чистом виде получаются соответственно *l*-и *d*-стереоизомеры этой α-кетокислоты.

ВЫВОДЫ

1. Конденсация альдегидов или кетонов с N-ацилглицинами с последующим гидролизом образующихся азлактонов N-ацил-α-амино-β-алкил(арил)акриловой кислоты рассматривается как еще один общий метод синтеза α-кетокислот.

2. Повторен синтез α-кетоизовалериановой кислоты конденсацией ацетона с гиппуровой кислотой с последующим гидролизом азлактона.

3. Описан новый синтез α-кето-β-метил-н. валериановой кислоты конденсацией метилэтилкетона с гиппуровой кислотой с последующим гидролизом азлактона N-бензоил-α-амино-β-метил-β-этилакриловой кислоты.

Институт биохимии
им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Поступило
7.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. K. L. Waters, Chem. Rev. 41, 585 (1947).
2. J. Plochl, Ber. 2815 (1883).
3. Дж. Бек и В. Айди, Синтезы органич. препаратов, 2, 11, 1949.
4. Х. Снайдер, Дж. Бек и В. Айди, Синтезы органич. препаратов, 2, 164, 1949.
5. A. Ellinger, Z. Matzuoka, Z. physiol. Chem. 109, 259 (1920).
6. C. Berg, W. H. Rose, C. S. Marvel, J. Biol. Chem. 85, 219 (1929).
7. Р. Хербст и Д. Шемин, Синтезы органич. препаратов 2, 72 1949.
8. M. Bergmann, F. Stern, Ann. 448, 20 (1926).
9. Р. Хербст и Д. Шемин, Синтезы органич. препара ов, 2, 518, 1949.
10. E. Erlenmeyer, E. Früstück, Ann. 284, 36 (1895).
11. W. H. Perkin, J. L. Simonsen, Proc. Chem. Soc. 25, 164 (1909).
12. G. R. Ramage, J. L. Simonsen, J. Chem. Soc. 1935, 532.
13. М. М. Ботвиник, М. А. Прокофьев и Н. Д. Зелинский, ДАН 30, 128 (1941).
14. H. Carter, P. Handler, D. B. Melwill, J. Biol. Chem. 129, 359 (1939).
15. J. T. Holden, R. B. Wildman, E. E. Snell, J. Biol. Chem. 191, 559 (1951).
16. L. Bouveault, A. Wahl, Bull. Soc. Chim. 25, 1037 (1901).
17. B. Rassow, R. Bauer, J. prakt. Chem. 80, 87 (1909).
18. V. E. Price, L. Levintov, Biochem. Preparations 2, 22 (1952).
19. K. Ramachandran, T. K. Walker, Arch. Biochem., Biophys. 31, 224 (1951).
20. A. Meister, J. Biol. Chem. 190, 269 (1951).
21. C. Neuberg, W. H. Peterson, Biochem. Z. 67, 38 (1914).
22. T. Wieland, Ber. 81, 314 (1948).
23. R. Loquin, Bull. Soc. Chim. 35, 964 (1906).
24. A. Mebus, Monats. 26, 485 (1905).
25. I. P. Greenstein, L. Levintov, C. G. Baker, J. White, J. Biol. Chem. 188, 647 (1951).

Г. И. НИКИШИН, В. Д. ВОРОБЬЕВ и А. Д. ПЕТРОВ

ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНА С МЕТИЛФОРМИАТОМ

Гомолитическая теломеризация этилена в присутствии перекисных катализаторов была осуществлена на многих примерах с такими телогенами, как спирты [1], альдегиды [2], кетоны [3], кислоты [4], гидридсиланы [5] и т. д., и особенно хорошо изучена с полигалоидметанами [6]. В результате осуществления этой реакции были получены высшие функциональные соединения с нормальной цепочкой углеродных атомов. Теломеризация пропилена изучена несравненно меньше.

Урри и Хейзер [7] установили, что этилен и метилформиат в присутствии перекиси трет. бутила образуют ряд метиловых эфиров кислот, начиная от пропионовой и кончая тридекановой. Реакция проводилась ими при температуре 130°, давлении этилена 30 *атм* и молярном соотношении эфир : перекись 10 : 0,061. Имея перед собой задачу синтеза кислот и их эфиров с разветвленной углеродной цепочкой, мы обратились к реакции теломеризации метилформиата с пропиленом. Нам представлялось интересным изучить также взаимодействие этилена и метилформиата под более высоким давлением в отличие от описанного ранее [7].

Реакция пропилена с метилформиатом проводилась под давлением 100 *атм*, температуре 100°, соотношения эфир : пропилен : перекись трет. бутила — 1,5 : 4,6 : 0,11. Оказалось, что наряду с теломеризацией

$$n\,CH_2=CH-CH_3+HC\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OCH_3\end{matrix} \rightarrow H(C_3H_6)_nC\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OCH_3\end{matrix}$$

в большей мере имеет место полимеризация пропилена, что очень затрудняет выделение образующихся эфиров кислот из смеси их с углеводородами. Содержание эфиров

в реакционной массе по отдельным фракциям в пределах кипения от 90 до 135° (4 *мм*) составляет 20—40%. Путем омыления отдельных фракций щелочью эфиры переводились в калиевые соли кислот, отделялись от углеводородов и затем превращались в серебряные соли. Анализ солей на содержание серебра показал, что они являются производными масляной, энантовой и декановой кислот. Были также получены соли с содержанием серебра, отвечающим высшим кислотам, но разделить их не удалось. Теломеризация этилена проводилась под давлением 200 *атм* и температуре 150°. В этих условиях не образуется жидких продуктов. Было получено воскообразное вещество, похожее на парафин, которое, по данным элементарного анализа, эфирному и кислотному числам, имеет средний молекулярный вес порядка 1850.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. В охлажденный однолитровый автоклав из нержавеющей стали марки 1К18-Н9Т помещалось 100 *г* (2,3 *моль*) метилформиата, 320 *мл* (4,6 *мол*) пропилена (заводского) и 10 *г* (0,09 *мол*) перекиси трет. бутила. Автоклав нагревался при 150° в течение 8 *ч*; начальное давление пропилена при этой температуре составило 100 *атм*. В результате получилось 30 *г* продукта, кипящего выше 70°. Полученный в нескольких опытах продукт перегонкой на колонке был разделен на фракции. Для выделенных фракций омылением их 0,5 *N* спиртовым раствором KOH определялись эфирные числа. Углеводороды отделялись, калиевые соли кислот после обработки их разбавленной серной кислотой и аммиаком переводились в серебряные соли (5%-ным $AgNO_3$). Из фракции I с т. кип. 90—100° (n_D^{20} 1,4103; d_4^{20} 0,8171) и эфирным числом 219 получена серебряная соль с содержанием серебра 55,06%. Вычислено для C_3H_7COOAg: 55,33% Ag. Из фракции II с т. кип. 175—195° (n_D^{20} 1,4376; d_4^{20} 0,8128) и эфирным числом 73,10 получена серебряная соль с содержанием серебра 43,64%. Вычислено для $C_6H_{13}COOAg$: 44,75% Ag. Из фракции III с т. кип. 109—128° (4 *мм*) (n_D^{20} 1,4546; d_4^{20} 0,8544) и эфирным числом 41,2 получена серебряная соль с содержанием серебра 38,9%. Вычислена для $C_9H_{19}COOAg$: 38,10% Ag.

2. В однолитровый автоклав, охлажденный твердой углекислотой, помещалось 126 *г* (2 *мол*) метилформиата, 3 *г* (0,03 *мол*) перекиси и затем подавался этилен. Автоклав нагревался при температуре 150° 10 *ч*. Первоначальное давление этилена при этой температуре составило 200 *атм*. Получено 50 *г* твердого воскообразного вещества, не растворимого в эфире, спирте и плохо растворимого в гексане. После промывания эфиром и высушивания вещество имело т. пл. 85—86° и эфирное число (определялось при кипячении с 0,5 *N* раствором KOH в бутиловом спирте) 29,11. Калиевые соли кислот, полученные при кипячении со щелочью, превращались в кислоты, для которых было определено кислотное число — 30,55. Элементарный анализ воска в процентах: C 84,24; H 14,27. Молекулярный вес, рассчитанный по эфирному числу, 1857, рассчитанный по кислотному числу, 1836, что близко эфиру $H(CH_2CH_2)_{69}C{\overset{O}{\diagup}\atop\diagdown OCH_3}$ с мол. весом 1855. Для последнего рассчитано в процентах: C 84,16; H 14,12.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии пропилена с метилформиатом в присутствии перекиси трет-бутила идет реакция теломеризации с образованием метиловых эфиров высших кислот и реакция полимеризации пропилена с образованием углеводородов.

2. При взаимодействии метилформиата и этилена получены метиловые эфиры кислот со средним молекулярным весом 1850.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Urry, F. Stacey, E. Huyser, O. Juveland, J. Am. Chem. Soc. **76**, 450 (1954).
2. K. Ziegler, Brennst-Chem. **30** 181 (1949).
3. W. Bunes, W. P. Fitzberuld, J. F. Nelson, Канад. пат. 507257; РЖХим, 17110 (1956).
4. J. R. Roland, J. Harmon Ам. пат. 2433015; C. A. **42**, 2268 (1948); D. D. Coffman, Ам. пат. 2433016; C. A. 42, 2456 (1948).
5. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Е. Ц. Чуковская, ДАН **112**, 271 (1957); **113**, 120 (1957).
6. R. M. Joyce, W. E. Hanford, J. Harmon, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2529 (1948); J. Harmon, T. A. Ford, W. E. Hanford, R. M. Joyce, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2213 (1950); А. Н. Несмеянов, Ш. А. Карапетян и Р. Х. Фрейдлина, ДАН **109**, 791 (1956).
7. W. H. Urry, E. S. Huyser, J. Am. Chem. Soc. **75**, 4877 (1953).

А. Д. ПЕТРОВ и В. М. ВДОВИН

ЦИАНЭТИЛИРОВАНИЕ МЕТИЛ- И ЭТИЛДИХЛОРСИЛАНОВ

Впервые присоединение силангидридов к акрилонитрилу было проведено нами на примере силикохлороформа [1]; реакция прошла в автоклаве в отсутствие растворителей. Тогда же мы попытались провести цианэтилирование также CH_3SiCl_2H и $C_2H_5SiCl_2H$ при помощи Ni-Ренея, Pt/C, $Pd/CaCO_3$ и в тех же условиях. Однако выход продуктов присоединения оказался небольшим, а состав сложным, так как присоединение проходило и по связи C = C и по связи C≡N. Позднее были опубликованы обширные работы японских исследователей [2,3], также цианэтилировавших силикохлороформ; они показали, что в стеклянных ампулах эта реакция проходит с хорошими выходами, в присутствии различных катализаторов, в частности с пиридином, причем в этих условиях образуется только β-изомер $Cl_3SiCH_2CH_2CN$. В стальном автоклаве с этим же катализатором указанные авторы наблюдали образование только α-изомера $Cl_3SiCH(CH_3)CN$, причем применение полярных растворителей и, в частности, ацетонитрила способствовало увеличению выхода до 30%.

В настоящей работе мы сообщаем о получении нами $CH_3SiCl_2(CH_2CH_2CN)$ и $C_2H_5SiCl_2(CH_2CH_2CN)$, которое удалось осуществить в нижеследующих условиях. В реакции использовались эквивалентные количества акрилонитрила и алкилдихлорсиланов в растворе ацетонитрила с катализатором C_5H_5N. Реакция проводилась в автоклаве при 160—170°. В опытах с пиридином выходы $CH_3SiCl_2(CH_2CH_2CN)$ составляли 6—12% на взятый в реакцию CH_3SiCl_2H и более 60% на вступивший в реакцию продукт. Структура метил-и этилдихлорсилилпропионитрилов была подтверждена титрованием 0,1 *N* щелочью. Оба соединения оттитровывались двумя эквивалентами щелочи, что указывало на наличие β-изомера, так как в случае α-изомера, по аналогии с $Cl_3SiCH(CH_3)CN$ при гидролизе должен был бы произойти β-распад и при титровании пришлось бы израсходовать 3 эквивалента щелочи.

Образование β-изомера было подтверждено еще превращением нашего дихлорсилана под действием трех молекул CH_3MgJ в кетон $(CH_3)_3SiCH_2CH_2COCH_3$, ранее полученный, как нами [4], так и Соммером [5]. Следует отметить, что небольшое и отделяемое разгонкой количество нижекипящего α-изомера образуется и в этой реакции, так как при взаимодействии нижекипящей фракции с 3 молекулами CH_3MgJ было выделено некоторое количество $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$. При использовании в качестве катализатора Pt на силикагеле — выход продуктов присоединения возрастает до 40—50% на взятый в реакцию CH_3SiCl_2H. Однако здесь уже получаются вещества, более богатые кремнием и высококипящие, что указывает на присоединение двух и трех молекул метилдихлорсилана на одну молекулу акрилонитрила, очевидно, за счет —C≡N-связи. Отметим также, что на реакцию присоединения гидридсиланов к акрилонитрилу, по-видимому, существенное влияние оказывает материал и чистота стенок автоклава. Это видно из того, что при проведении цианэтилирования метилдихлорсилана в различных автоклавах мы получили выходы $CH_3SiCl_2(CH_2CH_2CN)$, колебавшиеся в значительных пределах, а при проведении цианэтилирования силикохлороформа по прописи японских исследователей [3] в стальном автоклаве мы неожиданно вместо α-изомера получили β-изомер $Cl_3SiCH_2CH_2CN$ (с выходом 9%). Недавно американские химики [6] также сообщили, но без приведения экспериментальных данных, что им удалось присоединить CH_3SiCl_2H к $CH_2{=}CHCN$ и $CH_2{=}CHCOOCH_3$ и методом парамагнитного резонанса обнаружить продукты α-и β-присоединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $CH_3SiCl_2(CH_2CH_2CN)$. 115 *г* CH_3SiCl_2H, 60 *г* $CH_2{=}CHCN$ и 8 *г* пиридина в 200 *мл* ацетонитрила помещались в однолитровый вращающийся автоклав и нагревались. По достижении температуры 168° через 20 *мин* давление с 15 *атм* упало до 13,5 *атм*. После этого при нагревании в течение 6 *ч* до 166—170° падения давления уже не отмечалось. После отгонки CH_3SiCl_2H (89 *г*) и других исходных продуктов остаток разгонялся в условиях вакуума, причем было выделено 23 *г* фракции с т. кип. 60—90° (8 *мм*). При повторной разгонке были выделены:

Фр. I, т. кип. 106—111° (40 *мм*); 3,2 *г*
Фр. II, т. кип. 111—113° (40 *мм*); 12 *г*
Фр. III, т. кип. 113—131° (40 *мм*); 2 *г*
Фр. IV, т. кип. 140—150° (3 *мм*); 2,3 *г*

Фракция II: n_D^{20} 1,4518; d_4^{20} 1,1722; вычислено *MR* 38,62 [7]; найдено *MR* 38,66, найдено Si 16,50; 16,60%; вычислено для $CH_3SiCl_2(CH_2CH_2CN)$ Si 16,69%.

При титровании по Уитмору навески в 0,9712 *г* израсходовано 113,8 *мл* 0,1 *N* NaOH, а навески 0,6002 *г* — 70,6 *мл* 0,1 *N* NaOH. Вычислено для $CH_3SiCl_2(CH_2CH_2CN)$ 115,2 *мл* и 71,2 *мл* соответственно. При взаимодействии 8 *г* фр. II с CH_3MgJ, полученным из 20,2 *г* CH_3J, было выделено 4,5 *г* $(CH_3)_3SiCH_2CH_2COCH_3$ с т. кип. 88—92°, (66 *мм*); n_D^{20} 1,4240;

d_4^{20} 0,8309. Литературные данные: т. кип: 84° (65 *мм*); n_D^{20} 1,4228; d_4^{20}0,8330 [5]; т. кип. 81,5—83 (65 *мм*); n_D^{20} 1,4235; d_4^{20} 0,8325 [4]. Анализ на Si нижекипящей фракции I показал те же результаты. Но здесь при проведении с 9,5 *г* вещества реакции Гриньяра с 3 *мол* CH_3MgJ было получено 0,8 *г* $(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$ с т. кип. 98—101° и n_D^{20} 1,3740, а также 1,7 *г* $(CH_3)_3SiCH_2CH_2COCH_3$ с т. кип. 89—92° (66 *мм*), n_D^{20} 1,4237. При анализе фракции IV найдено Si 20,0; 20,3%. Вычислено для $C_5H_{10}Si_2Cl_4N$ (продукт присоединения двух молекул CH_3SiCl_2H к $CH_2=CHCN$) Si — 19,82%.

Синтез $C_2H_5SiCl_2[CH_2CH_2CN]$. Проводился в тех же условиях из 200 *г* $C_2H_5SiCl_2H$ 90 *г* $CH_2=CHCN$ и 10 *г* C_5H_5N. Двукратной разгонкой выделено 12,9 *г* фракции с т. кип. 122—124° (40 *мм*); n_D^{20} 1,4557; d_4^{20} 1,1561; вычислено *MR* 43,13; найдено *MR* 42,79. При титровании 0,1 *N* NaOH найдено для навески 0,6626 *г* 74,1 *мл*, а для навески 0,5300 *г* — 65,6 *мл*. Вычислено для $C_2H_5SiCl_2(CH_2CH_2CN)$ — 73,6 и 64,6 *мл* соответственно. Найдено Si 15,62; 15,53%; вычислено для $C_2H_5SiCl_2(CH_2CH_2CN)$ 15,35%.

При проведении реакции с 115 *г* CH_3SiCl_2H, 60 *г* $CH_2=CHCN$ и 0,3 *г* 0,5% Pt на силикагеле, в 200 *мл* ацетонитрила по достижении 170° наблюдалось резкое понижение давления с 15 до 9 *атм*. В результате разгонки было выделено 12 *г* кристаллического вещества с т. пл. 31,5° и с т. кип. 112° (при 16 *мм*) и других вышекипящих веществ (46 *г*). Найдено в процентах Si 20,1—20,4. Для $C_5H_{10}Si_2Cl_4N$ (продукта присоединения двух молекул CH_3SiCl_2H к акрилонитрилу) вычислено Si 19,82%. $CH_3SiCl_2(CH_2CH_2CN)$ не найдено. При проведении указанных реакций как в стальном автоклаве, так и в запаянных ампулах, в тех же условиях и при том же соотношении исходных компонентов, но без растворителя ацетонитрила, заметных количеств высококипящих кремнесодержащих соединений обнаружено не было.

Взаимодействием 100 *г* $HSiCl_3$ с 48 *г* $CH_2=CHCN$ в 200 *мл* ацетонитрила в присутствии 10 *г* C_5H_5N было получено 14 *г* фракции с т. кип. 75—116° (40 *мм*). Разгонкой выделено небольшое количество жидкого продукта с т. кип. 96—98° (41,5 *мм*) — α-изомер. Главный продукт — фракция с т. кип. 117—118° (41 *мм*) и с т. пл. 33—34°. Проба смешения температуры плавления этого вещества с полученным нами ранее прямым синтезом [4] $Cl_3SiCH_2CH_2CN$ не показала депрессии. Все опыты проводились в автоклавах из стали ЭЯ1-Т.

ВЫВОДЫ

Конденсацией метил- и этилдихлорсиланов с акрилонитрилом в ацетонитриле и в присутствии пиридина как катализатора синтезированы: β-метилдихлорсилилпропионитрил и β-этилдихлорсилилпропионитрил.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 257.
2. B. Y. Shunichi Nazakura, Shiro Konotsuné, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, № 3, 323; там же, стр. 326.
4. А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде и В. М. Вдовин, ДАН 100, № 4, 711 (1955).
5. H. Sommer, S. Nelson, J. Am. Chem. Soc. 73, 5130 (1951).
6. G. Coodman, R. Silverstein, J. Schoolery, J. Am. Chem. Soc. 78, 4493 (1956).
7. R. L. Warrick, J. Am. Chem. Soc. 68, 2455 (1946).

А. Д. ПЕТРОВ и В. Ф. МИРОНОВ

МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВИНИЛПРОИЗВОДНЫХ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И ОЛОВА

Первое соединение этой группы $(C_2H_5)_3SiCH=CH_2$ было получено [1] хлорированием тетраэтилсилана до $CH_3ClCHSi(C_2H_5)_3$ и дегидрохлорированием последнего спиртовой щелочью. Этот путь синтеза винилпроизводных кремния (хлорирование — дегидрохлорирование) был впоследствии перенесен на другие кремнеорганические соединения, в частности на $C_2H_5SiCl_3$, с использованием иных дегидрохлорирующих

реагентов: хинолина и хлористого алюминия [2]. Подобным же путем мы осуществили недавно синтез винилтрихлоргермана [3]

$$C_2H_5GeCl_3 \xrightarrow{SO_2Cl_2} ClCH_2CH_2GeCl_3 \xrightarrow{\text{хинолин}} CH_2 = CHGeCl_3.$$

Однако этот метод, удовлетворительный для винилсиланов, вследствие невысоких выходов уже мало удобен в случае германия и, вероятно, будет почти не осуществим в случае олова. Прямой синтез упомянутых соединений еще менее удовлетворителен, так как при действии хлористого винила на сплав меди с кремнием* или с германием [3] винилпроизводные этих элементов образуются с ничтожными выходами. Присоединение $HSiCl_3$ и $RSiHCl_2$ к ацетилену в условиях [6—9] по нашим данным также нельзя считать удобным лабораторно-препаративным способом получения винилпроизводных кремния.

Надо, кроме того, отметить, что все упомянутые выше способы пригодны лишь для синтеза моновинилпроизводных кремния или германия. Для синтеза ди- и поливинилсиланов, как Каназаши [10], так и нами [11], была использована реакция конденсации силанхлоридов с хлористым винилом под действием натрия:

$$R_nSiCl_{4-n} + 4\,(4-n)\,CH_2 = CHCl \xrightarrow{Na} R_nSi(CH{=}CH_2)_{4-n}.$$

Однако если диметилдивинилсилан образуется при этом с выходом $\sim 20\%$, то $(C_2H_5)_2Si(CH{=}CH_2)_2$ этим путем синтезировать нам уже не удалось [12].

Прекрасный метод синтеза гриньярова реагента из бромистого (или хлористого) винила в среде тетрагидрофурана, разработанный Норман [13], побудил нас исследовать возможность конденсации этого реагента с хлоралкилсиланами, германами и станами. Оказалось, что как моно-, так и поливинилпроизводные кремния, германия и олова могут быть синтезированы по этому методу с высокими выходами, что делает этот универсальный путь синтеза бесспорно наиболее удобным. Ниже мы приводим описание условий синтеза некоторых из этих соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Триэтилвинилстанан $(C_2H_5)_3SnCH{=}CH_2$***. К 11 *г* магния, помещенных в 50 *мл* тетрагидрофурана (перегнанного над натрием), добавлено 0,5 *г* бромистого этила. После реакции добавлено 50 *г* бромистого винила, растворенных в 100 *мл* тетрагидрофурана. К полученному $CH_2 = CHMgBr$ приливается 92 *мл* триэтилхлорстанана [15], при этом наблюдается сильное разогревание и требуется охлаждение колбы. На следующий день тетрагидрофуран из колбы отгоняют, а содержимое ее нагрето на кипящей водяной бане в течение 2 *ч*. Далее в колбу было добавлено 200 *мл* эфира и содержимое ее было разложено водой. Органический слой и эфирные вытяжки из водного слоя объединены и высушены $CaCl_2$. После отгонки эфира остаток разогнан на колонке. Получено 70 *г* триэтилвинилстанана с т. кип. 174—175°; n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,2133; найдено *MR* 54,87; вычислено *MR* 54,34; выход 79%.

Найдено %: C 41,36; 41,12; H 7,67; 7,73; Sn 51,27
$C_8H_{18}Sn$. Вычислено %: C 41,25; H 7,79; Sn 50,95

Этилдивинилсилан $(C_2H_5)HSi(CH = CH_2)_2$. К 20,5 *г* магния в 125 *мл* тетрагидрофурана добавлено 90 *г* бромистого винила в 100 *мл* тетрагидрофурана. К полученному $CH_2{=}CHMgBr$ добавлено 50 *г* $(C_2H_5)HSiCl_2$. На следующий день кипячение продолжалось 6 *ч*. После обычной обработки на колонке выделено 10,5 *г* этилдивинилсилана с т. кип. 93—94,6°; n_D^{20} 1,4305; d_4^{20} 0,7559; найдено *MR* 38,40; вычислено *MR* 38,71; выход 22,2%. В колбе осталось 29 *г* полимера.

Найдено %: C 64,29; 64,16; H 10,71; 10,71; Si 24,77; 25,20
$C_6H_{12}Si$. Вычислено %: C 64,20; H 10,77; Si 25,02

Диэтилдивинилгерман $(C_2H_5)_2Ge(CH = CH_2)_2$. Из 18 *г* магния в 125 *г* тетрагидрофурана и 80 *г* бромистого винила в 100 *мл* тетрагидрофурана приготовлен $CH_2{=}CHMgBr$, к которому добавлено 69 *г* $(C_2H_5)_2GeCl_2$. На следующий день тетрагидрофуран отогнан, а остаток нагревался на кипящей водяной бане в течение 5 *ч*. После обычной обработки на колонке получено 35 *г* дивинилдиэтилгермана с т. кип. 149,8°; n_D^{20} 14575; d_4^{20} 1,0193; выход 55%.

Найдено %: C 51,95; 51,84; H 8,47; 8,48; G e39,28; 39,21
$C_8H_{16}Ge$. Вычислено %: C 51,99; H 8,72; Ge 39,28

* Это наблюдение согласуется с данными Херд [4], но противоречит утверждениям Шостаковского и Кочкина [5].

** В экспериментальный части принимала участие Н. Г. Максимова.

*** О синтезе этого соединения Сейфертсом и Стоне [14] нам стало известно, когда настоящая работа была окончена.

В аналогичных условиях были синтезированы $(C_2H_5)_2Si(CH=CH_2)_2$; $C_2H_5Si(CH=CH_2)_3$; $CH_3Si(CH=CH_2)_3$; $(CH_3)_3Sn\ CH=CH_2$; $(C_2H_5)\ Ge(CH=CH_2)_3$; $(C_6H_5)_2Si(CH=CH_2)$; $C_6H_5CH_3Si(CH=CH_2)_2$; $C_6H_5Si(CH=CH_2)_3$.

Отметим, что первоначально (12) в растворе тетрагидрофурана, полученного из лесохимического форфурола, нам не удалось получить с реагентом Нормана диэтилдивинилсилан.

ВЫВОДЫ

Показано, что конденсация реактива Нормана ($CH_2=CHMgBr$) с хлоралкилсиланами, германами и станаными позволяет синтезировать с высокими выходами винилпроизводные указанных элементов с любым количеством винильных радикалов.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 5.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков и А. М. Итенберг, ЖОХ 7, 2495 (1937).
2. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Машанцкер, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 550.
3. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и И. Е. Долгий, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1146.
4. D. T. Hurd, J. Am. Chem. Soc. 67, 1813 (1945).
5. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 174.
6. G. H. Wagner, Ам. пат. 2637738; С. А. 48, 8254 (1954); С. А. 46, 8894 (1952).
7. C. L. Agre, W. Hilling, J. Am. Chem. Soc. 74, 3895 (1952).
8. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1150.
9. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, ДАН 109, 113 (1956).
10. M. Kanazashi, Bull. Chem. Soc. Japan. 26, № 9, 493 (1953).
11. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 461.
12. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В.Г. Глуховцев, ЖОХ 27, 1535 (1957).
13. H. Normant, Bull. Soc. Chim. France 5, 728 (1957).
14. D. Sejferth, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc. 79, 515 (1957).
15. К. А. Кочешков, ЖОХ 4, 1359 (1934).

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. М. САВИЦКИЙ, Д. А. КОЧКИН и Л. В. МУСАТОВА

О СРАВНИТЕЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ СПЛАВОВ КРЕМНИЯ С МЕДЬЮ И НИКЕЛЕМ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРЯМОМ СИНТЕЗЕ ВИНИЛХЛОРСИЛАНОВ

Ранее была показана возможность получения винилхлорсиланов пропусканием винилхлорида над сплавом кремния и меди [1, 2]. Имеются также патентные данные о каталитическом влиянии таких активаторов сплава кремния и меди, как металлы V—VIII группы [3]. Дальнейшие более детальные исследования, результаты которых описаны нами ниже, показали, что имеет большое значение соотношение компонентов сплава и условия синтеза. При более тщательном анализе сплава кремния и меди, который был описан в нашем предыдущем сообщении [1], было установлено, что он содержал кремния 50%, меди 49,2% и алюминия 0,4%. Получение винилхлорсиланов при помощи сплавов кремния с меньшим содержанием меди, чем 50%, было мало эффективным. Нами также исследовались сплавы кремния, содержащие различные другие металлы: хром, марганец, молибден, кобальт, вольфрам, магний, алюминий, никель, мишметалл. Все опыты проводились при температурах до 700°.

Во всех случаях, за исключением никеля и меди, были получены отрицательные результаты. Из результатов синтеза (таблица) следует, что кремне-никелевый сплав является более активным по сравнению с кремне-медным. Наилучшие результаты синтеза винилхлорсиланов наблюдаются при применении кремне - никелевого сплава состава: кремний 80%, никель 15%. Сплав кремния и никеля, содержащий больше никеля, вызывает образование значительного количества продуктов распада винилхлорида. Так, например, в случае сплава—кремний 50%, никель 50%—основным продуктом реакции является четыреххлористый кремний. В этом случае наблюдается весьма быстрое отравление контактной массы. Практически синтез становится мало эффективным уже после 25—30 *ч*. Следует предположить, что проведение синтеза во взвешенном слое контактной массы, т. е. в условиях значительного увеличения по-

верхности контактной массы и более благоприятного температурного режима, возможно осуществить с более высокой эффективностью.

Как установлено фракционированием на ректификационной колонке, продукты реакции содержат винилтрихлор- и дивинилдихлорсиланы, а также следующие побочные продукты: силикохлороформ (до 30%), четыреххлористый кремний (до 40—50%), этилдихлорсилан (1,5%), этилтрихлорсилан (3—4%) и высококипящие продукты, состав которых пока не установлен.

1. $2CH_2=CHCl + Si \rightarrow (CH_2=CH)_2SiCl_2$
2. $3CH_2=CHCl + Si \rightarrow CH_2=CHSiCl_3 + 4C + 3H_2$
3. $3CH_2=CHCl + 2Si \rightarrow CH_2=CHSiHCl_2 + CH_2=CHSiH_2Cl + 2C$
4. $4CH_2=CHCl + Si \rightarrow SiCl_4 + 8C + CH_2$
5. $3CH_2=CHCl + Si \rightarrow HSiCl_3 + 6C + 4H_2$
6. $CH_2=CHSiHCl_2 + H_2 \rightarrow C_2H_5SiHCl_2$
7. $CH_2=CHSiCl_3 + H_2 \rightarrow C_2H_5SiCl_3$.

Наиболее целесообразными реакциями, с точки зрения использования винилхлорида, является получение дивинилдихлор-и винилтрихлорсиланов (уравнения 1 и 2). Образование этилдихлорсилана (уравнение 6) и этилтрихлорсилана (уравнение 7) может быть объяснено гидрированием соответствующих винилхлорсиланов. Водород образуется в результате пирогенетического разложения продуктов реакции и исходного винилхлорида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прямой синтез винилхлорсиланов на сплаве кремний — никель (80 : 20). В контактную трубку из нержавеющей стали длиной 600 *мм* и диаметром 42 *мм*, снабженную термопарой, реометром, приемником, холодильником и ловушкой, охлаждаемой сухим льдом с ацетоном, помещалось 450 *г* сплава* в виде кусочков или крупного порошка. Для более равномерного распределения добавлялись отрезки трубки из тугоплавкого стекла. Сплав просушивался в токе азота при 300° в течение 2 *ч*. Затем пропускался винилхлорид со скоростью 12—15 *г/ч* при температуре 420—450°. Было пропущено 689 *г* винилхлорида в течение 61 *ч*. Получено 176,0 *г* жидких продуктов синтеза, которые фракционировались на ректификационной колонке с 20 теоретическими тарелками.

После фракционирования были получены следующие фракции:

Фр. I, 41,2 *г* (23,4% по весу) с т. кип. 31—32°; найдено Cl 78,34; 78,25%; d_4^{20} 1,3428. Фр. I содержала в основной части силикохлороформ $HSiCl_3$. Литературные данные: т. кип. 31,8° (760 *мм*), d_4^{20} 1,3438. Вычислено для $HSiCl_3$ 78,51% Cl.

Фр. II, 50,2 *г* (28,5%) с т. кип. 55—57°; найдено Cl 83,18; 83,00%, которые соответствовали четыреххлористому кремнию.

Фр. III, 2,6 *г* (1,5%) с т. кип. 62—82°; найдено Cl 55,00; 54,85%; d_4^{20} 1,077, соответствовали этилдихлорсилану. Литературные данные: т. кип. 74,5° (752 *мм*) d_4^{20} 1,0849. Вычислено для $C_2H_5SiHCl_2$ 55,0% Cl.

Фр. IV, 26,0 *г* (14,8%) с т. кип. 88—95°; найдено Cl 65,42; 65,27%; d_4^{20} 1,2588, являлась винилтрихлорсиланом. Литературные данные: т. кип. 92° (742 *мм*); d_4^{20} 1,2650 [4].

Фр. V, 10,7 *г* (6,1%) с т. кип. 97—103°; найдено Cl 65,0; 64,78%; d_4^{20} 1,2269. являлась этилтрихлорсиланом. Литературные данные: т.кип. 97—103° (760 *мм*); d_4^{20} 1,2388.

Фр. VII, 5,6 *г* (3,2%) с т. кип. 113—120°; найдено Cl 46,05; 46,01%; d_4^{20} 1,0800, содержала дивинилдихлорсилан. Литературные данные: т кип. 118—119 (754 *мм*); d_4^{20} 1,0813 (I); вычислено для $(C_2H_3)_4$ $SiCl_2$ 46,30% Cl.

Фр. VIII, 1,8 *г* (1,2%) с т. кип. 127—130°; найдено Cl 44,81; 44,91%; d_4^{20} 1,131, которые являются диэтилдихлорсиланом. Литературные данные: т. кип. 128—130° (760 *мм*); d_4^{15} 1,106; вычислено для $(C_2H_5)_2SiCl_2$ 45,15% Cl.

Фр. IX, 27,5 *г* (15,6%) высококипящего остатка с т. кип. свыше 130°.

Результаты синтеза винилхлорсиланов приведены в таблице. В таблице указаны оптимальная температура, время в часах, скорость пропускания винилхлорида. При этих условиях синтез являлся наиболее эффективным. Так, например, дальнейшее проведение синтеза на вышеуказанном сплаве после 61 *ч* было мало эффективно,

* Сплавы изготовлены Ю. Г. Колониным.

несмотря на увеличение температуры и изменения скорости пропускания винилхлорида. Сплав превратился в рыхлую, черную массу с большим содержанием углерода. В таблице приведены результаты синтеза с применением других сплавов. Опыты проводились, как указано выше.

Таблица

Результаты прямого синтеза винилхлорсиланов с применением сплавов кремния, меди и никеля

(скорость пропускания винилхлорида 12—15 *г/час*, количество сплава 450 *г*)

Состав сплава в %			Температура синтеза в °C	Получено продуктов синтеза в г	Время синтеза в часах	Состав продуктов синтеза в %							
Si	Ni	Cu				$HSiCl_3$	$SiCl_4$	$C_2H_5SiHCl_2$	$CH_2=CHSiCl_3$	$C_2H_5SiCl_3$	$C_2H_5SiCl_3$ и $(CH_2=CH)_2 \cdot SiCl_2$	$(CH_2=CH)_2 \cdot SiCl_2$	высок. остат. т. кип. свыше 120°
80	15	—	420—430	176,0	61,0	23,4	28,5	1,5	14,8	6,1	0,8	3,2	15,6
70	30	—	370—420	152,0	41,0	13,7	52,1	2,2	8,0	4,5	0,9	1,3	15,7
80	50	—	300—360	171,0	20,5	21,6	40,1	3,6	3,3	6,5	1,2	2,8	13,7
50	—	50	470—490	112,0	53,0	20,0	40,0	6,4	16,0	1,6	1,3	—	12,2
80	10	10	420—450	21,0	14,5	13,5	35,4	2,8	11,0	3,9	0,9	—	10,9

ВЫВОДЫ

1. Установлена более высокая эффективность кремне-никелевых сплавов при получении винилхлорсиланов прямым синтезом по сравнению с соответствующими кремне-медными сплавами.

2. Показано, что наиболее пригодным является сплав кремний—никель с содержанием никеля 15% и более.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 174.
2. D. H. Hurd, G. Am. Chem. Soc. **67**, 1813 (1945).
3. Nitsche (ФРГ), Герм. пат. 921566 (1954); РЖХим, 5747, № 2 (1957); С. 1955, 126, № 13, 3005.
4. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 1150.

В. В. КОРШАК и В. А. СЕРГЕЕВ

О ПРОДУКТАХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИАЗОМЕТАНА К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

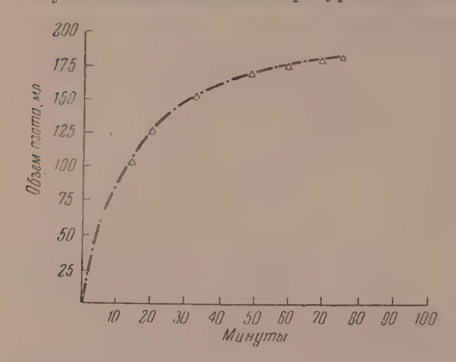
Реакция диазометана с олефинами приводит к образованию различных пиразолинов [1, 2]. Нами были получены пиразолины в результате реакции присоединения диазометана к стиролу, метилакрилату, метилметакрилату, диакрилату этиленгликоля и диметакрилату этиленгликоля. При присоединении диазометана к стиролу был получен 3-фенилпиразолин:

$$C_6H_5CH=CH_2 + CH_2N_2 \rightarrow C_6H_5-C(=N-NH-CH_2-CH_2) \text{ (цикл)}$$

3-фенилпиразолин

3-Фенилпиразолин (т. пл. 45—47°) был охарактеризован в виде хлористоводородной соли и N-нитрозопроизводного (т. пл. 151—153°) и оказался идентичным пиразолину, полученному Ауверсом и Хемке [3] из β-хлорпропиофенона и гидразингидрата. Таким образом была показана неправильность данных Оливери-Мандала [4] о том, что присоединение диазометана к стиролу приводит к образованию 4-фенилпиразолина.

Продукты присоединения диазометана к диакрилату этиленгликоля и диметакрилату этиленгликоля в литературе не описаны. В табл. 1 приведены температуры начала распада полученных пиразолинов.



Фиг. 1. Выделение азота при распаде гликолевого эфира пиразолин-3-карбоновой кислоты при температуре 179° (взято 1,13 г вещества)

Кинетика распада гликолевого эфира пиразолин-3-карбоновой кислоты при температуре 179° показана на фиг. 1. Реакция распада протекает как мономолекулярная с константой скорости $k = 0{,}026$ *мин*$^{-1}$.

Поскольку в литературе [5] имеются указания на возможность применения пиразолинов в качестве инициаторов радикальной полимеризации, то мы исследовали инициирующую способность полученных пиразолинов.

Способность пиразолинов к инициированию радикальной полимеризации выяснялась на примере таких мономеров, как стирол, метилакрилат и метилметакрилат. В табл. 2 приведены результаты полимеризации стирола при температуре 120—121° в течение 7 ч при применении различных количеств гликолевого эфира 5-метилпиразолин-5-карбоновой кислоты.

Как видно из табл. 2, скорость полимеризации не изменяется по сравнению с контрольным образцом. Получен растворимый в бензоле полистрол и никаких следов нерастворимого трехмера не было найдено. Далее была исследована полимеризация стирола при 80° в присутствии 0,5% полученных пиразолинов, а также диазоуксусного эфира, диазометана и перекиси бензоила.

Таблица 1

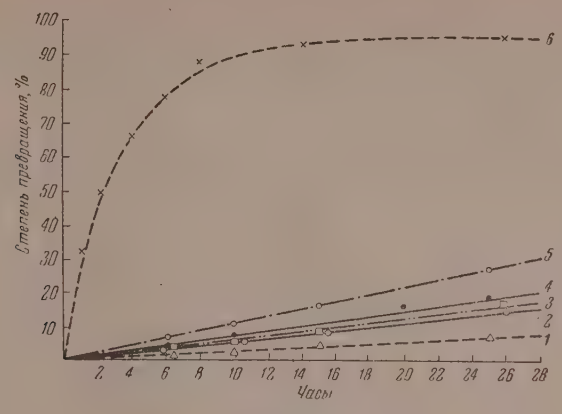
Температура начала распада некоторых пиразолинов

Наименование пиразолинов	Температура начала распада в °С
Метиловый эфир 5-метилпиразолин-5-карбоновой кислоты	98
Метиловый эфир 3,5-диметилпиразолин-5-карбоновой кислоты	111
Гликолевый эфир пиразолин-3-карбоновой кислоты	173
Гликолевый эфир 5-метилпиразолин-5-карбоновой кислоты	95

Таблица 2

Концентрация гликолевого эфира 5-метилпиразолин-5-карбоновой кислоты в %	0,0	0,15	0,31	0,61	1,23
Степень превращения в %	59,0	61,2	62,5	60,5	59,0

Как видно из фиг. 2, скорость полимеризации стирола почти не изменяется в присутствии пиразолинов по сравнению с термической полимеризацией. Следовательно, эти вещества не обладают способностью инициировать радикальную полимери-



Фиг. 2. Кинетика полимеризации стирола при 80° в присутствии 0,5%: *1* — гликолевого эфира 3-метилпиразолин-3-карбоновой кислоты; *2*—*3*-фенилпиразолина; *3* — диазоуксусного эфира; *4* — без инициатора; *5* — гликолевого эфира пиразолин-5-карбоновой кислоты; *6* — перекиси бензоила

зацию стирола. В случае полимеризации метилакрилата или метилметакрилата пиразолины оказались даже ингибиторами реакции, так как в их присутствии даже через 28 *ч* еще не удавалось выделить твердого полимера.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при взаимодействии диазометана со стиролом образуется 3-фенилпиразолин.
2. Получены продукты присоединения диазометана к гликолевым эфирам акриловой и метакриловой кислот.
3. Изучена кинетика распада гликолевых эфиров пиразолин-3-карбоновой кислоты и 5-метилпиразолин-5-карбоновой кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
28.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Эйстерт, Сб. «Новые методы препаративной органической химии», ИЛ, М., 1950, стр. 116.
2. С. М. Гурвич и А. П. Терентьев, Сборник статей по общей химии, т. I, Изд. АН СССР, Л., 1953, стр. 409.
3. K. Auwers, P. Heimke, Ann 458, 207 (1927).
4. E. Oliveri-Mandala, Cazz, 40, 1, 117 (1910).
5. J. Breitenbach, A. Kaster, Monats. 84, 645 (1953).

А. М. ПАХОМОВ

О РАДИКАЛЬНОМ МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОБРАЗОВАНИЯ ЛЕВОГЛЮКОЗАНА *

Наиболее распространенное до настоящего времени представление о механизме образования левоглюкозана при термическом распаде целлюлозы в вакууме [1] можно представить схемой:

$$\text{Целлюлоза} \xrightarrow{+H_2O} \text{глюкоза} \xrightarrow{-H_2O} \text{левоглюкозан}$$

В нашей работе [2] мы уже указали, что главным направлением реакции термического распада целлюлозы в вакууме является распад целлюлозы по 1—4 глюкозидным связям.

* Работа доложена на расширенном коллоквиуме лаборатории природных высокомолекулярных соединений Института органической химии АН СССР в 1955 г.

В развитие исследований по изучению механизма термического распада целлюлозы в вакууме и образования левоглюкозана [3] нами было высказано предположение о радикальном механизме образования левоглюкозана по следующей схеме:

Целлюлоза → свободные радикалы → левоглюкозан

Высказанное предположение хорошо согласуется с экспериментальными данными. Такие свободные структурные единицы целлюлозы — радикалы — могут быть получены при разрыве 1—4 глюкозидной связи. Отпадает необходимость допускать промежуточную ступень — образование глюкозы, что противоречит экспериментальным данным [2]. Находит объяснение перемещение связей при образовании левоглюкозана из целлюлозы. С точки зрения радикального механизма можно представить себе образование 1,6-ангидро-1,4-глюкозы [4], получение 2,3,6-триметил-1,4-ангидро-1,5-глюкозы при термическом распаде триметилцеллюлозы [5].

Радикальный механизм термического распада целлюлозы, кроме того, хорошо согласуется с литературными данными по химии свободных радикалов при термическом распаде не только простых, но и сложных стабильных органических соединений [6]. В высокомолекулярных гетероцепных соединениях наиболее слабым звеном в цепи обычно является связь углерода с гетероатомом [7]. Это отмечено для полиоксиметилена [8], полиэтиленсебацината и полидиэтиленсебацината [9] и др. Высокий выход левоглюкозана и его строение заставляют нас сделать вывод о том, что наиболее слабым звеном молекулы целлюлозы является 1—4 глюкозидная связь.

По аналогии с литературными данными об образовании из высокомолекулярных веществ, например каучука и др., при низких температурах (180—350°) преимущественно циклических соединений и при высоких температурах — продуктов более глубокого распада [10—12], можно считать, что при разрыве молекулы целлюлозы по глюкозидным связям 1,4 вначале, вероятно, образуются большие радикалы, которые в дальнейшем могут распадаться по двум направлениям. Первое направление включает в себя внутрирадикальные перемещения атомов в концевой структурной единице целлюлозы, несущей свободную связь, с одновременным отрывом ее от радикала, взаимным насыщением свободных валентностей и образованием устойчивой нейтральной молекулы левоглюкозана. Затем такие же внутрирадикальные перемещения происходят со следующей структурной единицей и т. д. Второе направление включает в себя вначале отрыв концевой структурной единицы, образование бирадикала и дальнейшую изомеризацию его в левоглюкозан.

Очевидно, по этому пути происходит термический распад триметилцеллюлозы в вакууме. Молекула триметилцеллюлозы рвется по связям 1—4 и так как гидроксильные группы в исходной молекуле заменены метоксильными группами, возникшие радикалы образуют устойчивые нейтральные молекулы 2,3,6-триметил-1,4-ангидро-1,5-глюкозы путем взаимного насыщения свободных валентностей при первом и четвертом атомах углерода. Во всяком случае, по-видимому, необходимым условием образования левоглюкозана при термическом распаде углеводов является возникновение радикалов со свободными валентностями при первом или четвертом атомах углерода и имеющих такой же химический состав, как и левоглюкозан. Если это условие не выполняется, то образование левоглюкозана мало вероятно.

Как уже указывалось выше, одно из возможных направлений распада больших радикалов ведет к образованию бирадикалов. В этом случае возможно образование бирадикалов (I) и (II):

```
       H    OH                          H    OH
       |    |                           |    |
       C————C                           C————C
      /|    |\                         /|    |\
     / OH   H \                       / OH   H \
  —C           C—O—             —O—C           C—
   |\   H     /|                    |\   H     /|
   H \  |    / H                    H \  |    / H
      C————O                           C————O
      |                                |
    CH₂OH    I                       CH₂OH    II
```

Согласно литературным данным [6], бирадикалы могут в дальнейшем претерпевать различные химические превращения. Но если радикал, а тем более бирадикал, является изомером нейтральной молекулы, то процесс изомеризации в устойчивую молекулу идет в первую очередь. Поэтому бирадикалы имеют чрезвычайно короткий период жизни и вследствие этого редко способны вызывать цепные реакции [13].

Для образования левоглюкозана из бирадикала (I) следует допустить перемещение гидроксильной группы от шестого углеродного атома к четвертому и замыкание свободной валентности кислорода при первом углеродном атоме с шестым атомом углерода. При образовании левоглюкозана из бирадикала (II) надо допустить насыщение свободной валентности кислорода при четвертом атоме углерода водородом и образование кислородного мостика между первым и шестым атомами углерода. Согласно данным Риивса [14], молекула левоглюкозана имеет такое пространственное расположение, что замыкание кислородного мостика в положении 1—6 не должно

быть затруднено стерическими факторами, так как расстояние между этими атомами небольшое и расположены они по одну сторону плоскости пиранозного кольца.

Наряду с изложенными главными направлениями превращения бирадикалов в левоглюкозан, в небольшой степени возможны и другие пути изомеризации. Так, при размыкании кислородного мостика 1,5 в бирадикале (II) может легко образоваться 1,6-ангидро-1,4-глюкоза.

Предложенная схема хорошо согласуется с другими существующими предположениями о закономерностях распада больших молекул и образовании циклических соединений [15].

ВЫВОДЫ

1. Высказано предположение о радикальном механизме термического распада целлюлозы в вакууме и образования левоглюкозана.
2. Показано, что радикальный механизм согласуется с существующими экспериментальными данными по химии свободных радикалов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Irvine, J. W. H. Oldham, J. Chem. Soc. 119, 1744 (1921).
2. В. И. Иванов, О. П. Голова и А. М. Пахомов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1266.
3. О. П. Голова, В. И. Иванов, А. М. Пахомов, Е. А. Андриевская и Р. Г. Крылова, Тезисы докладов X конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1956, 68; О. П. Голова, А. М. Пахомов и Е. А. Андриевская, ДАН 112, № 3 (1957).
4. R. G. Dimler, H. A. Davis, G. E. Hilbert, J. Am. Chem. Soc. 68, 1377 (1946).
5. А. М. Пахомов, О. П. Голова и И. И. Николаева, Изв. АН СССР, ОХН. 1957, 521.
6. Ф. О. Райс и К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, Химтеорет, Л., 1937; У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ, М., 1948; Н. Н. Семенов, Усп. хим. 20, 673 (1951).
7. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 97—98.
8. А. М. Бутлеров, Ann. Chem. Pharm. 111, 242 (1859).
9. П. П. Шорыгин и Е. К. Смольянинова, Синтезы душистых веществ, Пищепромиздат, М., 1938, стр. 178.
10. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 103.
11. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 96.
12. Th. Midgley, A. L. Henne, J. Am. Chem. Soc. 51, 1215 (1929).
13. Н. Н. Семенов, Усп. хим. 20, 673 (1951).
14. R. E. Reeves, J. Am. Chem. Soc. 71, 2116 (1949).
15. О. Ф. Райс и К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, Химтеорет, Л., 1937, стр. 137.

О. П. ГОЛОВА, А. М. ПАХОМОВ и Е. А. АНДРИЕВСКАЯ

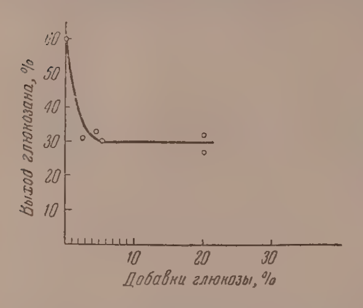
ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

СООБЩЕНИЕ 6. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ГЛЮКОЗЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕВОГЛЮКОЗАНА ПРИ ТЕРМОРАСПАДЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВАКУУМЕ

Исследования по термораспаду целлюлозы в вакууме, проведенные нами ранее, привели нас к ряду интересных наблюдений о влиянии на выход левоглюкозана физической структуры целлюлозы [1], длины цепи ее макромолекулы [2]. Кроме того, нами был установлен факт низкого выхода левоглюкозана из гидратцеллюлозы, т. е. легко гидролизуемой целлюлозы [1]. Перечисленные исследования навели нас на мысль о специфическом отрицательном влиянии глюкозы на процесс образования левоглюкозана. Для проверки этого предположения нами и было проведено исследование по влиянию добавки α-и β-глюкозы на процесс образования левоглюкозана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Терморaспад проводился в ранее принятых оптимальных условиях получения левоглюкозана из целлюлозы [1]. Глюкоза вводилась в сферу реакции двумя способами. Вначале терморaспад целлюлозы вели в токе продуктов терморaспада глюкозы, получаемых при нагревании последней в отдельном сосуде. В этих условиях снижения выхода левоглюкозана отмечено не было. Это могло объясняться недостаточным временем контакта с продуктами терморaспада глюкозы вследствие высокого вакуума, а также непродолжительностью их существования в активной форме. Поэтому в последующих опытах глюкоза вводилась непосредственно в целлюлозный препарат при его термическом распаде. Глюкоза смешивалась вместе с распушенной целлюлозой в количестве от 2 до 20% и затем брикетировались. В этом случае наблюдалось заметное уменьшение количества образовавшегося левоглюкозана. Как видно из фигуры, выход левоглюкозана снижался до 30%, считая на целлюлозу, независимо от количества введенной глюкозы и ее конфигурации (α-или β-глюкоза.)



Кривая влияния добавки глюкозы к целлюлозе на выход левоглюкозана

Для объяснения этого явления можно предположить, что понижение выхода левоглюкозана вызвано тормозящим действием весьма активных осколков молекулы глюкозы на процесс образования левоглюкозана. Объяснение механизма можно дать только после более детального изучения кинетики процесса терморaспада в присутствии глюкозы.

ВЫВОДЫ

Присутствие глюкозы при термическом распаде целлюлозы в количестве от 2 до 20% снижает выход левоглюкозана до 30% по сравнению с выходом его из целлюлозы, равным 55—60%, в аналогичных условиях.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и
Институт леса
Академии наук СССР

Поступило
5.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Голова, А. М. Пахомов и Е. А. Андриевская, ДАН 112, № 3, 430 (1957).
2. О. П. Голова, А. М. Пахомов и И. И. Николаева, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 519.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 12

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ОЦЕНКА ЭНЕРГИЙ ДИССОЦИАЦИИ C_2H-H И C_2H_3-H МЕТОДОМ ИОННОГО УДАРА

Глубокоуважаемый редактор!

Сформулированный авторами ранее [1] метод, использованный в [2,1] для определения сродства к протону H_2O, CH_3OH и C_2H_5OH, был применен теперь для оценки энергий разрыва связи $C-H$ в C_2H_2 и C_2H_4. Исследование на специальном масс-спектрометре [3] процессов столкновения ионов $C_2H_2^+$ с молекулами H_2O, а также ионов CH_3OH^+ с молекулами C_2H_2 показало, что реакции: 1) $C_2H_2^+ + H_2O = H_3O^+ + C_2H + Q_1$ и, соответственно, 2) $CH_3OH^+ + C_2H_2 = CH_3OH_2^+ + Q_2 +$ (Q — тепловой эффект реакции) масс-спектрометрически не обнаруживаются. Следовательно, $Q_1 < 0$ и $Q_2 < 0$. Поскольку $J(C_2H_2) = 11{,}43$eV, $J(H) = 13{,}59$eV $P_{H_2O} \geqslant 167$ *ккал/мол* [1], $J(H_3OH) = 10{,}95$eV и $P_{CH_3OH} > 177$ *ккал/мол* [2]; из реакции 1) следует: $D(C_2H-H) > 117$ *ккал/мол*; из реакции 2) $D(C_2H-H) > 116$ *ккал/мол*. Спектроскопически установлено [4], что $D(C_2H-H) \leqslant 121$ *ккал/мол*. В итоге получаем $D(C_2H-H) = 119 \pm 2$ *ккал/мол**. Была проделана также оценка нижнего предела возможных значений $D(C_2H_3-H)$. При столкновении ионов $C_2H_4^+$ с молекулами H_2O не обнаруживается реакция 3) $H_2O + C_2H_4^+ = H_3O^+ + C_2H_3 + Q_3$. Следовательно, $Q_3 < 0$. Использование величин $J(C_2H_4) = 10{,}62$ eV, $J(H)$ и P_{H_2O} приводит к неравенству: $D(C_2H_3-H) > 97$ *ккал/мол.*

Е. Л. Франкевич
и *В. Л. Тальрозе*

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
7. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкевич, ДАН, № 2, 376 (1956).
2. Е. Л. Франкевич и В. Л. Тальрозе, ЖФХ (в печати).
3. Е. Л. Франкевич и В. Л. Тальрозе, ПТЭ, № 2, 48 (1956).
4. R. Cherton, Bull. Soc. Sci. Liège, 11, 203 (1942).

НОВЫЕ РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ТРОПИЛИЯ

Глубокоуважаеый редактор!

Нами показано, что соли циклогептатриенилия (тропилия) чрезвычайно легко алкилируют («тропилируют») соединения с подвижным водородом. Так бромистый тропилий на холоду реагирует с эфирами β-кетокислот (ацетоуксусным, этилацетоуксусным, диацетоуксусным), β-дикетонами (ацетилацетоном, димедоном), β-дикарбоновыми кислотами и их производными (малоновой кислотой, циануксусным эфиром и др.). Столь же легко соли тропилия реагируют с различными алифатическими альдегидами. Алифатические и жирноароматические кетоны при нагревании также вступают в реакцию с солями тропилия. Соли тропилия легко алкилируют и многие ароматические соединения; на холоду идет реакция с резорцином и флороглюцином, при нагревании — с фенолом, гидрохиноном, α- и β-нафтолами.

* О том, что ацетилен не является исключением из лежащего в основе метода вывода об обнаружимости в масс-спектрометре экзотермических реакций, свидетельствует наблюдавшаяся нами реакция и $C_2H_2^+ + NH_3 = C_2H + NH_4^+$.

Окись тропилия $(C_7H_7)_2O$, в отличие от обычных простых эфиров, в очень мягких условиях алкилирует эфиры β-кетокислот, β-дикетоны и β-дикарбоновые кислоты. Так, с ацетоуксусным эфиром образуется циклогептатриенилацетоуксусный эфир [т. кип. 130° (4 *мм*), найдено %; С 70,95; Н 7,34].

Соли тропилия очень легко присоединяются к соединениям с активированными кратными связями — к виниловым эфирам, циклопентадиену, фенилацетилену и др. Так, при реакции винилэтилового эфира с солями тропилия получен циклогептатриенилацетальдегид [т. кип. 62° (2 *мм*), найдено %: С 70,88, Н 7,32]; циклопентадиен с бромистым тропилием в спирте образует циклогептатриенил—бромциклопентен [т. кип. 113° (3 *мм*), найдено %: С 61,20, Н 5,70], а с перхлоратом тропилия в воде — циклогептатриенил — оксициклопентен [т. кип. 116° (4 *мм*), найдено %: С 82,61, Н 8,06].

Изученные реакции открывают новые возможности для синтеза производных циклогептатриена и тропилия.

М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем
и Д. Н. Курсанов

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
9. X. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкевич, ДАН № 2, 376 (1956).
2. Е. Л. Франкевич и В. Л. Тальрозе, ЖФХ (в печати).
3. Е. Л. Франкевич и В. Л. Тальрозе, ПТЭ № 2, 48 (1956).
4. R. Cherton, Bull. Soc. Sci. Liège, 11, 203 (1942).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 12

СОДЕРЖАНИЕ ЗА 1957 г.

№ 1

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 2

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 3

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 4

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

№ 5

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 6

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

№ 7

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

№ 8

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

№ 10

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 11

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 12

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 12

УКАЗАТЕЛИ ЖУРНАЛА «ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР, ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК» за 1957 г.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

СОДЕРЖАНИЕ

Цена 10 р. 50 к.